JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

126

CHEMIE

55-189

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 52.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

(ARTHUR MEINER.)

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des zweiundfunfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(26. Juni 1895.)

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CLV. Ad. Claus u. Alex. Seelemann: Ueber die Sulfonsäuren des Isochinolins 1

CLVI. Ad. Claus u. C. Gutzeit: Zur Kenntniss des Isochinolins 9

R. von Rothenburg: Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe. II. Theil 23

Derselbe: Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe. III. Theil 45

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

34. Abhandlung: F. Stohmann u. Raym. Schmidt: Ueber den Wärmewerth der Amide und Anilide einbasischer Säuren 59

W. Vaubel: Ueber die Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsderivate des Benzols 72

L. Claisen: Bemerkungen zu der Abhandlung von Fileti u. Ponzio „Umwandlung der Ketone in α-Diketone“ . . 76

Derselbe: Erwiderung auf die Abhandlung von R. von Rothenburg „Zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone“ 78

Drittes Heft.

(17. Juli 1895.)

Seite

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

II. Ernst von Meyer: Ueber dimolekulare Nitrile und ihre Abkömmlinge 81

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

29. Th. Curtius u. A. Blumer: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoïn und Desoxybenzoïn 117

Fr. Stolz: Erwiderung auf die Abhandlung von R. v. Rothenburg: Zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone . 138

R. Walther: Ueber Reductionen mittelst Phenylhydrazin . 141

Viertes Heft.

(2. August 1895.)

Nic. Teclu: Znr Kenntniss der Flamme (Fortsetzung) . . 145

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

III. B. Marquardt: Ueber die Einwirkung einiger Diazoverbindungen auf Cyanessigsäureäthylester 160

N. Kurnakow: Ueber die zusammengesetzten Metallbasen. 2. Abhandlung 177

Fünftes und sechstes Heft.

(12. September 1895.)

Beiträge zur Kenntniss des Anethols von C. Hell. 2. Mittheilung.

C. Hell u. O. v. Günthert: Ueber die Einwirkung des Broms auf Anethol 193

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren von Th. Curtius. VII. Abhandlung.

31. Th. Curtius: Ueber Benzazid und einige Säureazide der Fettreihe 210

VIII. Abhandlung.

32. A. Struve u. R. Radenhausen: Ueber Azide substituirter Benzoësäuren 227

Seite

IX. Abhandlung.

33. Th. Curtius: Das Hydrazid und Azid der Hippursäure 243

34. Th. Curtius: Zusätze und Berichtigungen zu den Abhandlungen Nr. 19, 21, 23—27 . . . 272

Nic. Teclu: Zur Bestimmung der chemischen Attractionsgeschwindigkeit 277

W. Vaubel: Ueber die bei der Bildung von Azofarbstoffen sich zeigenden Gesetzmässigkeiten 284

Siebentes, achtes und neuntes Heft.

(2. November 1895.)

Arthur Michael: Untersuchungen über Alloïsomerie. III. 289

A. Michael u. T. H. Clark: Relative Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der β-Chlorcrotonsäuren 326

A. Michael u. G. Tissot: Ergänzungen früherer Arbeiten 331

A. Michael: Ueber die Gesetze der Alloïsomerie und Anwendung derselben zur Classificirung ungesättigter organischer Verbindungen 344

A. Michael: Bemerkungen zu Arbeiten von C. A. Bischoff, J. A. Wislicenus u. J. H. van't Hoff 365

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch: Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine (II. Mittheilung) 373

W. Vaubel: Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom. IV. 417

Nic. Kijner: Ueber die Wirkung von Silberoxyd auf Brommenthylamin. Die Bildung von Menthylhydrazin: $C_{10}H_{19}NH.NH_2$ 424

Derselbe: Ueber die Wirkung von Hydroxylamin auf das l-Dibrommenthylamin 426

C. Haeusermann u. H. Teichmann: Zur Kenntniss der Diamidobenzoësäuren. II. 528

Seite

R. Walther: Ueber die Einwirkung von Orthoameisenäther auf primäre aromatische Amine. 429

J. Deinert: Notiz über die Umwandlung der Nitrile in Amide durch Wasserstoffsuperoxyd 431

Zehntes und elftes Heft.

(28. November 1895.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Th. Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. X. Abhandlung.

* 35. R. Radenhausen: Ueber Hydrazide substituirter Amidosäuren und das Hydrazid der Fumarsäure . 433
XI. Abhandlung.

* 36. Th. Curtius u. K. Heidenreich. Die Hydrazide und Azide der Kohlensäure 454

N. Kurnakow: Ueber die zusammengesetzten Metallbasen. II. Abhandlung 490

Zwölftes Heft.

(14. December 1895.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLVII. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Tetramethylbenzoësäuren 529

CLVIII. Ad. Claus u. H. Howitz: Einwirkung von Brom auf p- und o-Oxychinolin 532

W. Vaubel: Der Benzolkern. V. 548

R. Schneider: Notiz über die Zusammensetzung und die Constitution des Cubans 555

K. Elbs u. E. Brunnschweiler: Eine einfache Darstellungsweise des Trichlortoluchinons 559

Berichtigungen 560

Register 561

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLV. Ueber die Sulfonsäuren des Isochinolins;

von

Ad. Claus und **Alex. Seelemann.**

Nach den Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp[1]) werden aus dem Isochinolin unter der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur zwei Sulfonsäuren erhalten, von denen sie die eine nebst ihrem Baryumsalz im reinen Zustand isolirt und beschrieben haben. Uns interessirte zunächst die Frage, ob es nicht gelingen würde, in Analogie zu den beim Chinolin gemachten Erfahrungen auch für das Isochinolin alle vier theoretisch möglichen am Benzolring substituirten Monosulfonsäuren durch veränderte Versuchsbedingungen beim Sulfoniren zur Entstehung zu bringen. — Soweit unsere, allerdings nur auf die Anwendung von Schwefelsäure beschränkten, in dieser Hinsicht aber sehr vielseitig ausgeführten Versuche ergeben haben, gelingt dieses nicht, sondern nur die zwei, schon von Hoogewerff und van Dorp angegebenen Sulfonsäuren können auf diesem Wege erhalten werden.

Wir haben, um uns hier auf eine präcise Angabe zu beschränken[2]), festgestellt, dass bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure mit einem Gehalt von nicht weniger als 50% bis 60% Anhydrid fünfstündiges Erhitzen auf 115° ein vollständiges Sulfoniren des Isochinolins zu erzielen geeignet ist,

[1]) Rec. trav. chim. **5**, 308.

[2]) Dies. Journ. [2] **45**, 242ff. — Ausführlicheres: Alex. Seelemann, Inaug.-Dissertat. Freiburg 1893.

und dass unter diesen Bedingungen hauptsächlich die mit I bezeichnete, in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirende Säure, für welche in der folgenden Mittheilung die eine der B-α-Stellungen der Sulfongruppe nachgewiesen ist, entsteht neben geringen, aber unvermeidlichen Mengen der Sulfonsäure II. Unverkennbar wird die Bildung dieser Säure II durch Steigerung der Temperatur beim Sulfoniren begünstigt, so dass das Sulfoniren der gleichen Reactionsmischung bei 250°—260° ein Maximum dieser Säure II, aber auch immer nur neben Säure I, zu liefern scheint.

Die vollständige Trennung der beiden Sulfonsäuren als solcher im freien Zustand ist auch uns nicht gelungen. Wenn die Sulfonirung bei niederer Temperatur ausgeführt ist, wenn also das erhaltene Gemisch vorwiegend die Säure I enthält, dann gelingt es allerdings wohl, direct aus der durch Eintragen der Sulfonirungsmasse in viel Wasser entstandenen Lösung durch langsames Auskrystallisiren einen Theil dieser Säure gleich vollkommen rein abgeschieden zu erhalten — und in einem derartigen Versuch, bei dem 10 Grm. Isochinolin in Reaction genommen waren, wurden beispielsweise auf diesem Wege 5,7 Grm. der Säure I direct in schönen farblosen Nadeln rein gewonnen; aber zur Trennung der nach einer solchen Krystallisation in der Mutterlauge verbleibenden, die Hauptmenge der Sulfonsäuren enthaltenden Gemische ist es unerlässlich, auf die Barytsalze zurückzugreifen. — In dieser Hinsicht ist unseren früheren Angaben hinzuzufügen, dass die beiden Barytsalze betreffs ihrer Löslichkeit in heissem Wasser keinen grossen Unterschied zeigen, dass aber beim Erkalten solcher heiss bereiteter Lösungen das in schönen, farblosen, glasglänzenden Nadeln krystallisirende Baryumsalz der Sulfonsäure I viel weniger löslich bleibt, als das, im reinen Zustand nur undeutlich krystallinische Krusten bildende Salz der Säure II. Andererseits dagegen ist dieses letztere Salz, das aus seinen wässrigen Lösungen erst durch fast vollständiges Eindampfen im festen Zustand erhalten wird und in dieser Richtung also verhältnissmässig leicht löslich erscheint, sobald es ein Mal in die feste Form übergeführt und getrocknet ist, der Auflösung durch kaltes Wasser gar nicht mehr so leicht zugänglich, zeigt sich vielmehr in diesem Zustand mindestens

ebenso schwer löslich wie das isomere Salz der Säure I. Daher kommt es denn, dass sich durch partielles Auflösen des zur Trockne gebrachten Salzgemenges für die Trennung nichts Wesentliches erreichen lässt, ebenso wenig mit heissem wie mit kaltem Wasser, und dass Hoogewerff und van Dorp das Baryumsalz der Säure II (ihrer β-Säure), mit dessen Untersuchung sie sich übrigens nicht weiter beschäftigt haben, sogar für das schwerer lösliche ansprechen konnten. — Da endlich die beiden Salze, wenn sie in derselben Lösung sind, sich offenbar gegenseitig in ihrer Löslichkeit je nach den Mengenverhältnissen und der Temperatur verschieden beeinflussen, so ist es verständlich, dass zur vollständigen Trennung und Reindarstellung derselben schon wiederholtes fractionirtes Krystallisiren nöthig ist. Namentlich der scharfe Nachweis, dass in der That nur die zwei Sulfonsäuren beim Sulfoniren entstehen, wurde dadurch erschwert, dass besonders beim Verarbeiten grösserer Mengen unter Umständen Salzmischungen auskrystallisiren, die ihren Eigenschaften nach zunächst schon wie einheitliche Salze anderer Säuren erscheinen konnten, sich aber beim Umkrystallisiren unter den richtigen Umständen immer wieder auf dieselben zwei Salze zurückführen lassen.

Isochinolin-B-α-sulfonsäure (Säure I):
$C_9H_6N.SO_3H + H_2O$.

Für diese Säure, von der wir früher[1]) irrthümlich angenommen hatten, dass sie die Sulfongruppe an einer der den β-Stellen des Naphtalins entsprechenden Stellen des stickstofffreien Ringes im Isochinolin enthielte, ist schon vor $1^1/_2$ Jahren von Claus und Gutzeit[2]) definitiv nachgewiesen, dass sie eine der beiden Benz-α-Sulfonsäuren des Isochinolins ist, da das aus ihr durch Verschmelzen mit Kali entstehende Oxyisochinolin zweifellos identisch ist mit demjenigen Oxyisochinolin, welches aus dem B-α-Nitroisochinolin[3]) durch Austausch des Nitrorestes gegen Hydroxyl erhalten wird. — Inzwischen ist interessanter Weise neuerdings auch von B. Jeiteles[4]) der gleiche Stellungsnachweis geliefert, indem er

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 242.
[2]) Vergl. die folgende Abhandlung von Claus u. Gutzeit, S. 10.
[3]) Dies. Journ. [2] 47, 254. — Vergl. das. S. 437.
[4]) Wien. Mon. 15, 818.

bei der Oxydation der aus dieser Sulfonsäure I über das Nitril dargestellten Isochinolincarbonsäure Hemimellithsäure erhielt.

Die Säure ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Nadeln; beim langsamen Krystallisiren erhält man prachtvolle, grosse, säulenförmige Prismen, die, je grösser sie werden, um so intensiver gelbe bis grünliche Farbenerscheinungen zeigen. Die folgenden krystallographischen Bestimmungen hatte Herr Prof. Beckenkamp die Güte auszuführen.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0{,}6560 : 1 : 0{,}4931$

$\beta = 83^\circ\ 29'$.

Beobachtete Formen:

$m = \{110\}\infty P$, $a = \{100\}\infty \breve{P}\infty$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$.

Die gelblich-grünen Krystalle zeigen nach der c-Axe prismatischen bis nadelförmigen Habitus.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110)$	$= 33^\circ\ 6'$	—
$q : q = (011) : (1\bar{1}1)$	$= 52^\circ\ 12'$	—
$a : q = (100) : (011)$	$= 84^\circ\ 9'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$= 70^\circ\ 53'$	$71^\circ\ 0'$
$m : q = (110) : (0\bar{1}1)$	$= 99^\circ\ 12'$	$98^\circ\ 55'$

a erscheint im parallelen polarisirten Licht grünlich gelb, wenn die b-Axe parallel den kurzen Diagonalen des Nicols geht, — farblos, wenn die c-Axe dieser Richtung parallel geht.

Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie beim Trocknen unter 130° vollkommen verlieren.

	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3H + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,92	7,9 %.

	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3H$:	Gefunden:
C	51,67	51,6 %
H	3,35	3,8 „
N	6,68	6,6 „.

Wie die Säure I selbst, so sind auch die meisten Salze derselben durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Das Kaliumsalz: $C_9H_6N.\overset{I}{S}O_3K + H_2O$, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und bildet beim langsamen Krystallisiren prachtvoll ausgebildete glasglänzende, gelbgefärbte, fünf-

seitige Säulen und Prismen, die an der Luft bald verwittern und dann unter Beibehaltung der Form porcellanartig, aber von reinweisser Farbe erscheinen.

	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3K + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,8	6,7 %.
	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3K$:	Gefunden:
K	15,7	15,45 %.

Ueber die Krystallbestimmung theilt uns Herr Prof. Beckenkamp Folgendes mit:

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0{,}3063 : 1 : 0{,}385\ q.$

Beobachtete Flächen:

$m = (110)\infty P$, $q = (011)P\infty$, $b = (010)\infty P\infty$.

Gemessen:	Berechnet:
$b : m = 72^0\ 58'$	—
$m : m = 34^0\ 4'$	—
$b : q = 68^0\ 54'$	—
$q : q = 42^0\ 12'$	—
$q : m = 84^0\ 6'$	$83^0\ 57'$.

Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, prismatisch nach der c-Axe und verwittern ziemlich rasch.

Das Natriumsalz: $C_9H_6N.\overset{I}{S}O_3Na + 3H_2O$, in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in langen, farblosen, glasglänzenden, säulenartigen Nadeln, die nicht verwittern und ihr Krystallwasser erst nach längerem Trocknen bei 140^0—150^0 vollkommen abgeben.

	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3Na + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	19,1	19,6 %.
	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3Na$:	Gefunden:
Na	10,00	9,9 %.

Das Ammoniumsalz: $C_9H_6N.\overset{I}{S}O_3.NH_4 + H_2O$, in Wasser gleichfalls sehr leicht löslich, krystallisirt in glänzenden, meist schön ausgebildeten Prismen mit gelber Farbenerscheinung, die nicht verwittern.

	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3.NH_4 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,3	7,4 %.
	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3NH_4$:	Gefunden:
NH_3	7,5	7,2 %.

Das Calciumsalz: $(C_9H_6N.\overset{I}{SO_3})_2.Ca + 2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen und Säulen, die an der Luft verwittern und unter Abgabe des Wassers porcellanartig undurchsichtig werden.

	Berechnet für $(C_9H_6NSO_3)_2Ca+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,3	7,4 %.

	Berechnet für das trockne Salz:	Gefunden:
Ca	8,77	8,8 %.

Das Baryumsalz: $(C_9H_6N.\overset{I}{SO_3})_2Ba + 9H_2O$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln, die, ohne ihren Glanz zu verlieren, leicht 3 Mol. ihres Krystallwassers über Schwefelsäure abgeben, weitere 4 Mol. Krystallwasser ebenfalls leicht, beim Erhitzen auf 100° verlieren, die letzten 2 Mol. Wasser aber erst beim Erhitzen auf 150°—160° entweichen lassen.

Ein über Schwefelsäure längere Zeit getrocknetes Präparat, das dann im Präparatengläschen aufbewahrt war und durchaus unverwittert mit vollem Glanz erschien, verlor beim Trocknen durch Erhitzen auf 200° im Ganzen 16,5% Wasser.

	Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2Ba+6H_2O$:	Gefunden:
H_2O	16,34	16,5 %.

Das so erhaltene getrocknete Salz ergab folgendes analytisches Resultat:

	Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	24,7	24,4 %.

Frisch dargestellte Krystalle dagegen verloren beim Trocknen durch Erhitzen auf 100° bis zum constanten Gewicht 17,67% H_2O. Beim weiteren Erhitzen auf 160° gaben sie noch 5,00% H_2O ab, verloren also im Ganzen 22,67 % Wasser.

	Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2Ba+9H_2O$:	Gefunden:
$7H_2O$	17,62	17,67 %
$9H_2O$	22,65	22,67 „.

Dieses getrocknete Salz führte zu folgendem analytischen Resultalt.

	Berechnet für $(C_9H_6NSO_3)_2.Ba$:	Gefunden:
Ba	24,7	24,65 %.

Als charakteristisch ist noch hervorzuheben:

Das Bleisalz der Sulfonsäure I. In Wasser nicht

gerade leicht löslich, krystallisirt in undurchsichtigen, porcellanartig weissen, auf den Flächen fettglänzenden, kurzen Säulen, die in ausserordentlich charakteristischer Weise in der Längsrichtung Höhlungen zeigen, welche analog vom Krystallhabitus begrenzt sind.

Isochinolinsulfonsäure II: $C_9H_6N.\overset{II}{S}O_3H + H_2O$.

Diese Sulfonsäure ist in Wasser, namentlich in heissem, sehr leicht löslich, so dass man ihre Lösungen stark concentriren muss, um ihre Ausscheidung zu bewirken. In deutlichen Krystallen haben wir sie nicht erhalten können, sondern höchstens in sandiger, meistens in pulveriger Form. Sie enthält in dieser Form 1 Mol. Krystallwasser und ist im reinen Zustand farblos. Auch ihre Salze zeichnen sich durch Mangel an Krystallisationsfähigkeit unvortheilhaft aus. In Betreff ihrer Constitution, d. h. über die Stellung der Sulfongruppe ist etwas Bestimmtes bis jetzt nicht bekannt; allerdings lässt die Analogie, die sie in ihrer Entstehung, welche vorwiegend beim Sulfoniren in höherer Temperatur erfolgt, mit der Naphtalin-β-sulfonsäure erkennen lässt, wohl vermuthen, dass in ihr eine Benz-β-sulfonsäure des Isochinolins vorliegt. Mit ihrer eingehenderen Untersuchung ist in meinem Laboratorium Herr Fichtenholz beschäftigt.

	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3H+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,8	7,57 %.
	Berechnet für die getrocknete Säure:	**Gefunden:**
C	51,6	51,5 %
H	3,35	3,6 „
N	6,6	6,54 „ .

Das Baryumsalz: $(C_9H_6N.\overset{II}{S}O_3)_2.Ba + 6H_2O$, wird bei der oben beschriebenen Trennung des Sulfonirungsproduktes als eine meist graubraune, körnige, krümliche Masse aus den Mutterlaugen gewonnen, die dem sogenannten Kochzucker im Aeusseren sehr ähnlich sieht; Das reine Salz ist farblos und scheidet sich aus den stark concentrirten Lösungen pulverig, krümlich, oder in zusammenhängenden, krustenartigen Häuten, höchstens in warzenförmigen Aggregaten, die wie aus einer teigigen Masse geknetet aussehen, ab. In krystallinischer Form

haben wir das reine, von dem Baryumsalz der isomeren Sulfonsäure I vollkommen befreite Salz nicht erhalten können. — Gemische der beiden Salze krystallisiren, wie schon oben erwähnt, oft in ganz charakteristischen Formen.

	Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2.Ba+6H_2O$:	Gefunden:
H_2O	16,34	16,7 %.
	Berechnet für das entwässerte Salz:	**Gefunden:**
Ba	24,7	24,6 %.

Eine auffallende Verschiedenheit gegenüber den bis jetzt bekannten Sulfonsäuren des Chinolins zeigen die beiden beschriebenen Isochinolinsulfonsäuren in ihrem Verhalten gegen Brom; denn während die Ersteren durch dieses Reagens zum Theil bemerkenswerth leicht schon in der Kälte, alle aber beim Erhitzen, unter Abspaltung der Sulfongruppe als Schwefelsäure und Ersetzung derselben durch Brom, meist in höher bromirte Derivate des Chinolins übergeführt werden, erweisen sich die beiden Letzteren der Einwirkung von Brom gegenüber ganz ausserordentlich beständig. Nicht nur dass beide Sulfonsäuren des Isochinolins beim Kochen ihrer concentrirten wässrigen Lösungen mit Brom am Rückflusskühler durchaus unverändert bleiben, auch beim Erhitzen solcher Gemische im geschlossenen Rohr stundenlang auf 130° tritt eine nennenswerthe Umsetzung nicht ein und ebenso wenig wird eine solche durch Anwendung von nascirendem Brom erreicht, wie man es beim Eintragen von chlorsaurem Kali (in wässriger Lösung oder in fester Form) in die auf dem Wasserbade erhitzten Auflösungen der beiden Sulfonsäuren in concentrirter Bromwasserstoffsäure entwickelt erhält. Erst unter der Einwirkung von Bromphosphor und zwar durch Erhitzen der trocknen Isochinolinsulfonsäuren mit diesem Reagens auf 150°—160° wird die gewünschte Umsetzung erzielt. Nach kurzem Erhitzen auf die angegebene Temperatur ist die Schwefelsäureabspaltung eine vollständige und unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen ist das Produkt ein in farblosen Nadeln erhaltenes Gemenge von Mono- und Di-Bromisochinolin. — Die eingehendere Untersuchung dieser Bromderivate, wie auch der ganzen Reaction wird von Herrn Fichtenholz fortgesetzt.

Freiburg i. B., im März 1895.

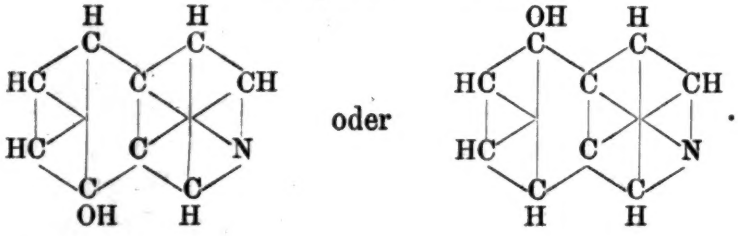
CLVI. Zur Kenntniss des Isochinolins;

von

Ad. Claus und **C. Gutzeit.**[1])

Im Verfolg der in früheren Mittheilungen[2]) vorläufig erwähnten Untersuchungen handelte es sich zunächst darum, aus dem Benz-α-Nitroisochinolin über die Amidoverbindung das entsprechende Hydroxylderivat in grösserer Menge darzustellen und dasselbe mit dem aus der Isochinolinsulfonsäure I durch Verschmelzen mit Kali gewonnenen, sogen. Oxyisochinolin I[3]) auf ihre Identität zu vergleichen. Dass dieser Identitätsnachweis von uns in unbezweifelbarer Weise ausgeführt und damit auch für die Isochinolinsulfonsäure I die Stellung der Sulfongruppe in einer der beiden B-α-Stellungen festgelegt ist, habe ich schon hervorzuheben Gelegenheit gehabt. Im Folgenden beschreiben wir im Einzelnen die hierbei untersuchten Derivate des B-α-Oxyisochinolins, welche mit Material verschiedenen Ursprungs, zumeist aber mit solchem, das aus der Amidoverbindung abstammt, dargestellt worden sind.

B-α-Oxyisochinolin:



Was die Gewinnung dieser Verbindung aus dem Amidoisochinolin anbetrifft, so ist nach den von Dr. Gutzeit[4]) gemachten Erfahrungen der gewöhnliche Weg über die Diazoverbindung nicht gerade der ausgiebigere. Allerdings scheint die Diazotirung selbst, wenn man die Temperatur nicht über $+5^0$ steigen lässt, günstig zu verlaufen, aber beim Umkochen

---

[1]) Carl Gutzeit, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1894.
[2]) Dies. Journ. [2] 47, 264 ff. u. 437. [3]) Das. 45, 244 ff.
[4]) Siehe Gutzeit, Inaug.-Dissertat. S. 21 ff.

der wässrigen Diazosulfatlösung lässt sich die reichliche Bildung eines rothen Farbstoffs nicht vermeiden, von dem wir bisher nur unter sehr grossen Verlusten, nämlich nur durch Sublimation, das Oxyisochinolin zu trennen vermochten. — Empfehlenswerther ist die andere, auch schon früher erwähnte Methode, den Amidorest durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen. Wenn freilich auch hierbei der Uebelstand nicht fehlt, insofern zur Erzielung der Umsetzung mit rauchender Salzsäure mindestens 6 Stunden lang auf 275°—280° erhitzt werden muss, und in Folge dessen begreiflicher Weise gar manche Röhre sammt ihrem Inhalt in die Brüche geht, so ist doch andererseits aus dem nach diesem Verfahren gewonnenen Rohprodukt das reine Präparat ohne weiteren Verlust leicht und einfach zu gewinnen. Man braucht nur den nach dem Erkalten einen dünnen Krystallbrei (von ausgeschiedenem Salmiak) bildenden Inhalt der Röhren zur Verjagung der Salzsäure bis zur Trockene einzudampfen, den Rückstand in wenig Wasser aufzunehmen und nach dem Absättigen mit kohlensaurem Natron diese Flüssigkeit einige Stunden lang stehen zu lassen, um das Oxyisochinolin als hellgrauen Niederschlag zu erhalten, der nach dem Entfärben seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle beim Krystallisiren direct die harten, kurzen, fast farblosen Prismen des reinen Präparates vom Schmelzp. 130° liefert. — Auch durch vorsichtige Sublimation erhält man die für das Oxyisochinolin I (a. a. O. S. 244) angegebenen kleinen, fast farblosen Nädelchen von demselben Schmelzpunkt, und ebenso krystalliren alle, auf den drei verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate aus heissem Wasser, in dem sie bei anhaltendem Kochen genügend löslich sind, in eben solchen feinen Nädelchen, während aus den Lösungen in conc. Salzsäure, nachdem die der letzteren entsprechende Menge einer conc. Natriumacetat-Lösung zugegeben ist, alle drei nach kurzer Zeit in compakteren, topasgelb erscheinenden, kleinen Prismen sich ausscheiden. Beim Aufbewahren am Licht nehmen alle drei allmählich eine röthliche bis bräunliche Färbung an.

Die analytische Bestimmung eines mittelst Salzsäure im Rohr dargestellten Präparates führte zu folgendem Resultat.

	Berechnet für C_9H_7NO:	Gefunden:
C	74,48	74,22 %
H	4,82	4,87 „
N	6,60	6,29 „.

Das salzsaure Salz: B-α-HO.C_9H_6N.HCl, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in feinen, schwefelgelben Nädelchen, die namentlich durch Umkrystallisiren des trocknen Salzes aus absolutem Alkohol schön erhalten werden. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 207°.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	19,3	19,2 %.

Das Platindoppelsalz:

$$(\text{B-}\alpha\text{-HO}.C_9H_6N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O,$$

fällt als gelbes, krystallinisches Pulver beim Vermischen der Reactionsflüssigkeiten aus, und bildet beim Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure prachtvolle, glänzende, orangegelbe Nadeln, die sich, ohne zu schmelzen, bei 300° zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,92	5,36 %—5,2 %.
Für die entwässerte Substanz:		Gefunden:
Pt	27,75	27,27 %.

Auch das schwefelsaure Salz bildet, wie schon früher für das Oxyisochinolin I angegeben, citronengelbe Krystallnadeln, die bei 279°—280° schmelzen.

Das B-α-Oxyisochinolin-Jodmethylat:

$$\text{B-}\alpha\text{-HO}.C_9H_6N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix},$$

(vergl. a. a. O. S. 245), bildet sich leicht durch Zusammentritt der Componenten, bei kleinen Mengen schon durch Erhitzen im Dampfbad nach einigen Stunden. Zur Darstellung grösserer Mengen erhitzt man besser auf 120°. — Die Verbindung krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in langen, strohgelben Nadeln, welche wasserfrei sind und bei 239° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
J	44,25	44,32 %.

Das Chlormethylat: $B\text{-}\alpha\text{-}HO.C_9H_6N\begin{cases}CH_3\\Cl\end{cases} + 1^1/_2H_2O$,

aus dem Jodmethylat durch Umsetzen mit Chlorsilber und andererseits aus dem quaternären Ammoniumhydroxyd durch Auflösen in Salzsäure dargestellt, krystallisirt in gelben oder bräunlich gelben Nadeln, welche nach Abgabe ihres Krystallwassers bei 259° schmelzen.

	Berechnet für $1^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,1	12,0 %.

	Für die entwässerte Substanz:	Gefunden:
Cl	18,1	17,77 %.

Das Methylsulfat, aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit Silbersulfat dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet am besten aus der alkoholischen Lösung hellgelbe, sich gern grünlich färbende, flache Nadeln und Blättchen, die gegen 270° anfangen sich zu zersetzen und bei 280° in voller Zersetzung sind.

Das Methylnitrat: $B\text{-}\alpha\text{-}HO.C_9H_6N\begin{cases}CH_3\\ONO_2\end{cases}$, bei der Jod-, resp. Chlor-Bestimmung der Halogenmethylate als Nebenprodukt gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 172° glatt schmelzen. — Eine volumetrische Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,60	12,8 %.

Das Methylbichromat fällt aus den wässrigen Lösungen der Alkylate auf Zusatz von Kaliumbichromat-Lösung als dunkelbrauner, pulveriger Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser schöne, glänzende, orange-braune Nadeln liefert. — Dieselben beginnen schon bei 100° unter Aufblähen und Schwärzung Zersetzung zu erleiden.

B-α-Oxyisochinolin-methyloxydhydrat:

$$B\text{-}\alpha\text{-}HO.C_9H_6N\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + H_2O.$$

Sowohl aus dem Jodmethylat durch Kali, Baryt und feuchtes Silberoxyd, wie aus dem Methylsulfat und dem Methylbichromat durch Aetzbaryt wird in gleicher Weise dieselbe Base gebildet,

die in Wasser leicht löslich ist, stark alkalisch reagirt und beim Ausschütteln ihrer wässrigen Lösung mit Aether an diesen nichts abgiebt. Zur Darstellung zersetzt man am besten die Halogenmethylate mit der äquivalenten Menge feuchten Silberoxyds, oder das Methylsulfat, beziehungsweise das Methylbichromat mit der berechneten Menge Baryt. Beim Eindampfen der resp. Filtrate krystallisirt die quaternäre Ammoniumbase in tief orangegelben, glänzenden, langen, feinen Nadeln, die beim Erhitzen schon gegen 90° ihr Molekül Wasser abgeben und dadurch schön roth werden und bei weiterem Erhitzen schon bei 130° anfangen Zersetzung zu erleiden. — In Alkohol ist das Ammoniumhydroxyd gleichfalls löslich und wird auch aus dieser Lösung sowohl durch freiwillige Krystallisation wie auch nach Zusatz von Aether wieder in denselben orangefarbenen, dünnen Nadeln erhalten. In heissem Chloroform lösen sich die gelben Nadeln mit kirschrother Farbe auf, krystallisiren aber beim Erkalten wieder unverändert aus. Die Salze der Ammoniumbase sind selbstverständlich mit den entsprechenden Methylaten identisch.

Die Analyse ist mit dem lufttrocknen, nicht entwässerten Präparat ausgeführt.

	Berechnet für $C_9H_7NO.CH_4O.H_2O$:	Gefunden:
C	61,18	61,10 %
H	6,66	6,99 „ .

B-α-Oxyisochinolin-bromäthylat:

$$\text{B-}\alpha\text{-HO}\,.\,C_9H_6N\begin{matrix}CH_2—CH_3\\ Br\end{matrix} + 2H_2O,$$

wird durch dreistündiges Erhitzen der Componenten im Rohr auf 120° in guter Ausbeute erhalten. Nach dem Reinigen des Rohproduktes durch Auflösen in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Aether krystallisirt die Verbindung aus Wasser in hellgelben, kleinen Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und beim Erhitzen bei 78° in diesem Wasser schmelzen; das entwässerte Bromäthylat schmilzt bei 200°.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}NOBr+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,4	12,6 %.

	Berechnet für $C_9H_7NO.C_2H_5Br$:	Gefunden:
Br	31,49	31,35 % .

Das Jodäthylat: B-α-HO.$C_9H_6N\langle^{CH_2—CH_3}_{J} + 2H_2O$,

durch vierstündiges Erhitzen der Componenten im Rohr auf 120° dargestellt, bildet beim ungeschickten Eindampfen der wässrigen Lösung leicht ein dickes (überhitzt?) braunes Oel, das, in heissem Wasser aufgenommen, dann beim Erkalten gelbe, kurze Nadeln liefert. Diese schmelzen beim Erhitzen bei 80° in ihrem Krystallwasser, das sie über 100° abgeben; die entwässerte Substanz schmilzt bei 275°.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}ONJ + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,6	10,9 %.
	Berechnet für $C_9H_7NO.C_2H_5J$:	**Gefunden:**
J	42,2	42,5 %.

B-α-Oxyisochinolin-äthylhydroxyd:

B-α-HO.$C_9H_6N\langle^{CH_2—CH_3}_{OH} + 2H_2O$.

Nach einer der für die Gewinnung der entsprechenden Methylverbindung angegebenen Methoden dargestellt, krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, langen, glänzenden, citronengelben, steifen Nadeln, welche gegen 70° in ihrem Krystallwasser schmelzen, übrigens schon bei längerem Erhitzen auf 65° ihr Wasser allmählich verlieren; die wasserfreie, schön roth gefärbte Verbindung schmilzt bei 160° unter Zersetzung. — In kochendem Chloroform lösen sich die wasserhaltigen, gelben Krystalle mit kirschrother Farbe, fallen aber beim Erkalten aus diesen Lösungen zum grössten Theil wieder als gelbe Nadeln aus. — Die Salze dieses Ammoniumhydroxyds sind mit den entsprechenden Aethylaten identisch.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf die wasserhaltigen, gelben Krystalle.

	Berechnet für $C_9H_7ON.C_2H_5OH.H_2O$:	Gefunden:
C	58,15	58,40 %
H	7,50	7,91 „
N	6,16	6,08 „.

B-α-Oxyisochinolin-chhlorbenzylat:

B-α-HO.$C_9H_6N\langle^{CH_2—C_6H_5}_{Cl} + 2H_2O$.

Zur Bildung dieser Verbindung aus ihren Componenten ist

schon fünftägiges Erhitzen im Rohr auf 130° nöthig. Bei höher steigender Temperatur tritt gern Verharzung ein, während man bei normal verlaufener Reaction im Rohr eine mit langen Nadeln durchsetzte gelbe Masse findet, die beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser direct die reine Verbindung in prachtvollen, durchsichtigen, glasglänzenden, hellbräunlichgelben, langen Nadeln und Säulen gewinnen lässt. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser und schmelzen bei raschem Erhitzen in demselben bei 117°; die entwässerte Substanz, die schon durch längeres Trocknen bei 100°—110° erhalten wird, schmilzt bei 202° glatt ohne Zersetzung.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}ONCl+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	11,7	12,1 %.
	Berechnet für das wasserfreie Salz:	**Gefunden:**
Cl	13,07	13,7 %.

B-α-Oxyisochinolin-benzylhydroxyd:

$$\text{B-}\alpha\text{-HO}.C_9H_6N\begin{matrix}CH_2—C_6H_5\\OH\end{matrix}+2H_2O.$$

Mit der berechneten Menge feuchten Silberoxyds durch Zersetzen des Chlorbenzylats in wässriger Lösung dargestellt, krystallisirt aus der filtrirten Reactionsflüssigkeit nach dem genügenden Concentriren in glänzenden, hellgranatrothen prismatischen Krystallen. Dieselben schmelzen bei 92° in ihrem Krystallwasser, verlieren dasselbe aber leicht, schon nach einigen Stunden Stehen im Exsiccator einen Theil desselben, und zerfallen im Exsiccator nach einigen Tagen zu einem dunkelrothen Pulver, das das entwässerte Ammoniumhydroxyd darstellt und bei 110° schmilzt. — Kochendes Chloroform löst die Base mit tief dunkelrother Farbe auf, beim Erkalten scheiden sich feine, dunkelrothe Nadeln aus.

Die Analysen der wasserhaltigen Verbindung lieferten folgende Zahlen.

	Berechnet für $C_9H_7ON.C_7H_7OH+2H_2O$:	Gefunden:
C	66,4	66,3 %
H	6,5	6,6 „
N	4,9	5,2 „.

B-α-Aethoxyisochinolin: $\text{B-}\alpha\text{-}CH_3.CH_2.O.C_9H_6N$. — Zur Darstellung dieses Aethers werden gleiche Moleküle Oxy-

isochinolin, Jodäthyl und Kalihydrat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Dampfbad gekocht. Die Reaction tritt bald ein und giebt sich dadurch, dass die Flüssigkeit eine dunkelrothe Färbung erhält, zu erkennen. Nach etwa 3 Stunden, wenn der Geruch nach Jodäthyl verschwunden ist, dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und kocht den Rückstand wiederholt mit Benzol aus. Nach Entwässern der rothen Benzollösung mittelst kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Benzols hinterbleibt der Aether als ein dickes, dunkelbraunes Oel von alkalischer Reaction und brennendem Geschmack, das wir nicht im festen Zustand erhalten haben. — Die eingehendere Untersuchung dieser, sowie der analogen, esterartigen Verbindungen des Oxyisochinolins wird vorbehalten; zunächst handelte es sich darum, Halogenalkylate der Verbindung darzustellen und diese ganz allgemein auf ihre Verseifungsreactionen zu studiren.

B-α-Aethoxyisochinolin-jodäthylat:

$$\text{B-}\alpha\text{-}C_2H_5O.C_9H_6N\begin{matrix}CH_2—CH_3\\ J\end{matrix}.$$

Wird das nicht weiter gereinigte, ölige Aethoxychinolin, in etwas Benzol aufgenommen, mit Jodäthyl im Rohr erhitzt, so bedarf es etwa 12stündigen Erhitzens auf 140°, um die Addition zu vollziehen. Nach dem Erkalten bildet der Röhreninhalt eine dunkelbraune, spröde, kaum krystallinische, harzartige Masse, über der das nun mehr farblose Benzol steht. — Nach dem Abgiessen des letzteren löst man das feste Produkt am besten in heissem Alkohol, kocht diese Lösung mit Thierkohle und überschichtet die filtrirte und erkaltete Alkohollösung mit absolutem Aether. Nach einiger Zeit beginnt dann das Jodäthylat in prachtvollen, langen, hellbraun-gelben, flachen Nadeln oder gestreiften Säulen auszukrystallisiren. — Dieselben schmelzen beim Erhitzen bei 170° glatt ohne Zersetzung.

	Berechnet für $C_2H_5O.C_9H_6N.C_2H_5J$:	Gefunden:
J	38,6	38,7 %.

Das Chloräthylat: $\text{B-}\alpha\text{-}C_2H_5O.C_9H_6N\begin{matrix}C_2H_5\\ Cl\end{matrix}$, wurde zunächst aus dem Jodäthylat durch Umsetzung seiner wässrigen Lösung mit frischgefälltem Chlorsilber dargestellt. — Das Chlor-

äthylat ist in Wasser sehr leicht löslich, und man erhält es aus dieser Lösung nur bei grosser Sorgfalt in hellgelben Nadeln, die bei 63° im Krystallwasser schmelzen. Schöner und bequemer erhält man die Krystalle, wenn man die wässrige Lösung zur Trockne eindunstet, den Rückstand in Alkohol löst und diese Lösung mit wasserfreiem Aether überschichtet. Man erhält so lange, dünne, kaum mehr gelb gefärbte Nadeln, welche gleichfalls durch ihren niedrigen Schmelzp. 63° charakterisirt sind.

Wie schon angedeutet, hatte dieser Theil der Untersuchung den Zweck, die höchst interessante Frage zu entscheiden, ob in analoger Weise, wie wir das früher für die Oxychinoline festgestellt haben, auch bei dem Oxyisochinolin die Verseifbarkeit seiner Alkylate durch die Einführung eines veresternden Alkylrestes in die Hydroxylgruppe eine wesentliche Veränderung erleidet. Handelte es sich also mit anderen Worten in erster Reihe um die Frage, ob aus den beschriebenen Aethoxyisochinolinäthylaten unter allen Umständen bei der Verseifung immer nur die eine, in Aether unlösliche Base, das quaternäre Ammoniumhydroxyd entsteht, oder ob für diese Umsetzung die Natur des Verseifungsmittels eine Bedeutung gewonnen hat, derart dass beim Verseifen mit Alkalien eine in Aether lösliche Base, beim Verseifen mit Silberoxyd dagegen das in Aether unlösliche, quaternäre Ammoniumoxydhydrat erzeugt wird, — so schloss sich im letzteren Fall die weitere interessante Frage an, ob die durch Alkali entstehende ätherlösliche Base in ihren Salzen neue, oder mit den ursprünglichen Alkylaten identische Verbindungen repräsentirt, das heisst, ob die Alkoxyderivate des Isochinolins bei diesen Verseifungsreactionen noch den Charakter des Isochinolins documentiren, oder schon mehr das Verhalten von Chinolinverbindungen zeigen? — In der That haben unsere Untersuchungen die zuletzt ausgesprochene Vermuthung in unzweideutiger Weise bestätigt.

Wird die concentrirte, wässrige Lösung des Aethoxyisochinolin-jodäthylates mit einer concentrirten Alkalilösung, oder besser mit etwas festem Alkali versetzt, so entsteht eine starke Trübung, die beim Schütteln mit Aether von diesem vollkommen aufgenommen wird. Hebt man die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung ab, schüttelt sie mit verdünnter Salzsäure durch

und dampft das Ganze, oder auch nur die vom Aether getrennte Salzsäurelösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man eine gelbe, aus Nadeln bestehende Krystallmasse, die durch Lösen in Alkohol und Ueberschichten dieser Lösung mit wasserfreiem Aether leicht zu den oben beschriebenen Nadeln des Chloräthylates führt und sich in beiden Formen durch den Schmelzpunkt 63° mit Sicherheit als solches kennzeichnet. — Die in Aether lösliche, durch Alkali erzeugte Base kann daher nicht eine dem Methylenisochinolin entsprechende tertiäre Base sein, sondern muss als eine, nach Art der Alkylenchinoliniumbasen construirte, quaternäre Ammoniumverbindung aufgefasst werden.

Zersetzt man die Lösung des Jodäthylates unter der üblichen Vorsicht, um secundäre Reactionen, namentlich Oxydation zu vermeiden, mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd, so wird beim kräftigen Durchschütteln der ganzen Reactionsmasse mit Aether von diesem keine Spur einer organischen Base aufgenommen. Neutralisirt man nach beendigter Umsetzung die von der Aetherschicht, wie vom Jodsilber getrennte, stark alkalisch reagirende, wässrige Lösung mit Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so erhält man genau in der oben beschriebenen Weise die charakteristischen Formen des Chloräthylates mit dem Schmelzp. 63°. — Dass in diesem Fall das quaternäre Ammoniumhydroxyd entstanden war, bedarf keiner weiteren Ausführung.

B-α-Amidoisochinolin-jodmethylat:

$$\text{B-}\alpha\text{-}NH_2\text{-}C_9H_6N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}.$$

Im Anschluss an die frühere Mittheilung von Claus und Hoffmann[1]) sei hier zunächst für die Gewinnung des Amidoisochinolins aus der Nitroverbindung eine Abänderung im Verfahren angegeben, die wir im Interesse guter Ausbeuten für sehr vortheilhaft befunden haben. Nach dem Zersetzen des in der früher beschriebenen Weise durch Reduction mit Zinnchlorür erhaltenen Zinndoppelsalzes mit Alkali wird die Reactionsmasse mit Chloroform, in dem das Amidoisochinolin sehr leicht löslich ist, ausgeschüttelt. Die abgelassene dunkelbraun

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 261.

gefärbte Chloroformlösung wird mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat und Thierkohle einige Zeit gekocht und dann durch Abdestilliren des meisten Chloroforms auf ein kleines Volumen gebracht. Giesst man dieses nun in eine reichlich grosse Menge Petroläther (auf 20 Grm. Amidoisochinolin 1 Lit.), so hat man die günstigsten Bedingungen, um nach einiger Zeit das reine Präparat in feinen, farblosen Nadeln, oder auch in kurzen, dickeren, prismatischen Formen, die dann entsprechend ihrem Volum einen gelblich-hellbräunlichen Teint zeigen, in befriedigender Menge auskrystallisirt zu sehen. — Um in ähnlicher Weise aus Aether krystallinische Ausscheidung zu erhalten, muss man eine ziemlich dünne Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzen und sodann ein weiteres Quantum des letzteren aufschichten; man erhält dann nach längerer Zeit feine, weiche, farblose Nädelchen, die sich fiedrig gruppirt haben. Uebrigens auch sublimiren lässt sich das Amidoisochinolin recht gut, man gewinnt es dabei in Form farbloser, feiner Nadeln oder aus solchen gebildeter, dünner, farrenkrautähnlicher Blättchen. — Alle diese Krystalle schmelzen übereinstimmend bei 128°.

Die Vereinigung des Amidoisochinolins mit Jodmethyl erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur; zur Darstellung des Jodmethylates erhitzt man am besten einige Stunden lang auf 75°, man erhält dann aus dem zuerst verflüssigten Gemisch eine rein dunkelgelbe, krystallinische Masse, während beim Erhitzen auf 90° schon immer theilweise Verharzung zu constatiren ist. — Die Verbindung ist in Alkohol nicht so sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in dunkelgoldgelben, glänzenden Nadeln, die wasserfrei sind und bei 228° schmelzen

	Berechnet:	Gefunden:
J	42,33	42,45 %.

Das Chlormethylat: $B\text{-}\alpha\text{-}NH_2 . C_9H_6N\begin{cases}CH_3\\Cl\end{cases}$, wurde zum Theil direct aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, aber zum Theil auch aus der mit Silberoxyd aus den Alkylaten entstehenden Base durch Neutralisation mit Salzsäure gewonnen; es bildet aus Wasser kleine, wenig ansehnliche, gelbe Nädelchen und wird in ähn-

licher Form auch bei der Diffusion von Aether in die alkoholische Lösung abgeschieden. Die Krystalle enthalten kein Wasser und schmelzen unter Schwärzung bei 288°.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	18,2	18,19 %.

Das Methylnitrat und das Methylsulfat bilden gleichfalls, am besten aus alkoholischer Lösung mittelst übergeschichteten Aethers, dunkelgelbe Krystallnadeln; das erstere schmilzt bei 203° ohne Zersetzung, das Methylsulfat dagegen bei 230° unter Schwärzung.

Das Bromäthylat: $B\text{-}\alpha\text{-}NH_2 . C_9H_6N\langle^{CH_2—CH_3}_{Br}$, entsteht ohne Schwierigkeit durch mehrstündiges Erhitzen der Componenten im Rohr auf 120°—130°; die in der gewöhnlichen Weise gereinigte Verbindung bildet bernsteingelbe, durchsichtige, rechteckige Tafeln, die kein Wasser enthalten und bei 257° ohne Zersetzung schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	30,04	29,84 %.

Das Jodäthylat: $B\text{-}\alpha\text{-}NH_2 . C_9H_6N\langle^{CH_2—CH_3}_{J}$. Diese Verbindung bedurfte zu ihrer Entstehung aus den Componenten eines zweitägigen Erhitzens der letzteren im Rohre auf 120°; sie krystallisirt in feinen, goldgelben Nadeln, die wasserfrei sind und bei 216° glatt ohne Zersetzung schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
J	42,33	42,6 %.

Das Chlorbenzylat:

$$B\text{-}\alpha\text{-}NH_2 . C_9H_6N\langle^{CH_2—C_6H_5}_{Cl} + 2H_2O,$$

bedurfte zu seiner Bildung aus den Componenten gleichfalls des Erhitzens von molekularen Mengen im Rohr auf 120° zwei Tage lang. Bei Höhersteigen der Temperatur verschmiert der Röhreninhalt. Aus dem durch Auswaschen mit Aether gereinigten Produkt erhält man beim Umkrystallisiren aus Wasser das Chlorbenzylat in Form feiner, goldglänzender,

orangegelber, beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Form festerer, mehr orangerother Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und in demselben beim Erhitzen etwa bei 88° zu einer rothen, durchsichtigen Masse schmelzen; erhitzt man weiter, so wird diese Masse allmählich wieder fest und schmilzt nun erst wieder bei 218° glatt ohne Zersetzung.

Berechnet für $NH_2.C_9H_6N.C_7H_7Cl+2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	11,25	11,59 %.
Berechnet für $NH_2.C_4H_6N.C_7H_7Cl$:		Gefunden:
Cl	12,32	12,3 %.

Ueber die Verseifungsvorgänge, welche die Alkylate des B-α-Amidoisochinolins unter der Einwirkung der verschiedenen Metalloxyde erleiden, beschränken wir uns hier auf die Angabe der allgemeinen Reactionserscheinungen, soweit sie von uns verfolgt sind. Die eingehendere Untersuchung, die ich in bestimmter Richtung zunächst mit Hrn. Jutzler aufgenommen hatte, wird fortgesetzt.

Wird das oben beschriebene Jodmethylat des Amidoisochinolins in wässriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses des letzteren zersetzt, so giebt die stark alkalische, wässrige Lösung beim Schütteln mit Aether an diesen nichts ab, und beim Eindampfen der vom Jodsilber abfiltrirten und mit Salzsäure neutralisirten Lösung hinterbleibt das B-α-Amidoisochinolin-chlormethylat in den beschriebenen gelben Krystallnadeln mit dem Schmelzp. 288°. Zweifellos ist also durch Silberoxyd das quaternäre Ammoniumhydroxyd gebildet. Dasselbe im festen krystallisirten Zustand zu isoliren, ist uns freilich bisher auf keine Weise gelungen.

Von Aetzalkalien scheint die wässrige, auch ganz concentrirte Lösung des Jodmethylats in der Kälte nur langsam zersetzt zu werden. Denn selbst auf Zusatz von festem Kali zu einer solchen Lösung beobachtet man in der nächsten Zeit keine wesentliche Veränderung, und auch beim Schütteln der Reactionsmasse mit Aether wird von diesem zunächst nach der Auflösung des festen Alkalis nichts aufgenommen. Erst wenn die Flüssigkeit einige Stunden lang gestanden hat, oder erhitzt wird, beginnt sie unter gleichzeitigem Dunklerwerden ihrer Farbe sich zu trüben durch ausgeschiedene kleine Oeltröpfchen,

welche beim Schütteln mit Aether von diesem sofort gelöst werden. Dunstet man die abgehobene und getrocknete ätherische Lösung ein, so hinterbleibt ein gelb gefärbter, krystallinischer Rückstand, der von kochendem Wasser gelöst wird und beim Erkalten dieser Lösung zu auskrystallisirenden, farblosen, glänzenden Nadeln einer Base führt, welche sich auch in Aether auflösen und bei 147° glatt und ohne Zersetzung schmelzen. Löst man diese Base in verdünnter Salzsäure auf, dampft die Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um, so erhält man in kleinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln ein salzsaures Salz, welches bei 245° unter Zersetzung schmilzt und in jeder Hinsicht von dem Chlormethylat des B-α-Amidoisochinolins durchaus verschieden ist.

Wie ich neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. Jutzler constatirt habe, ist diese neue farblose Base, die man ja soweit für das tertiäre B-α-Amido-methylenisochinolin ansprechen könnte, nicht die ursprünglich durch die Einwirkung des Alkalis aus dem Methylat gebildete Base, sondern vielmehr ein Oxydationsprodukt derselben. Denn wenn man die beim Ausschütteln der Kalireaction erhaltene, ätherische Lösung nicht erst eindampft, sondern direct mit verdünnter Salzsäure auschüttelt, dann erhält man beim Eindampfen dieser salzsauren Lösung unverkennbar die gelben Nadeln des Amidoisochinolinchlormethylates mit dem Schmelzp. 288°. Und damit ist zugleich der Nachweis geliefert, dass die Alkylate des Amidoisochinolins bei dieser Zersetzung durch Alkalien in Betreff des Charakters der entstehenden, ätherlöslichen Alkylenbase nicht mehr das Verhalten des Isochinolins zeigen, sondern die Reactionsart der Chinolinalkylate angenommen haben.

Freiburg, im März 1895.

Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe;

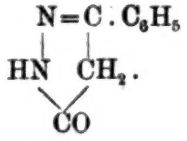
von

R. von Rothenburg.

(II. Theil.)[1])

I. (3)-Phenylpyrazolon und seine Derivate.

(3)-Phenylpyrazolon,



Mischt man gleiche Moleküle Hydrazinhydrat (50 Grm.) und Benzoylessigester (192 Grm.), der nach der Angabe von Claisen und Lowman[2]) dargestellt oder von Kahlbaum bezogen wurde, unter Zusatz etwa des dreifachen Volumen absoluten Alkohols, so tritt Erwärmung oft unter Eintritt heftiger Reaction bis zum Sieden ein; bei kleineren Mengen leitet man die Reaction ohne Gefahr durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade ein. Bald nach Eintritt der Reaction, die man zweckmässig durch Sieden am Rückflusskühler während einer halben Stunde im Wasserbade vollendet, scheiden sich derbe Kryställchen aus, die nach dem Erkalten das ganze Gefäss als fester Kuchen erfüllen; die Ausbeute ist quantitativ, wenn man die Mutterlaugen ganz verarbeitet. Zweimaliges Umkrystallisiren liefert auch aus den letzten Resten ein chemisch reines Produkt.

---

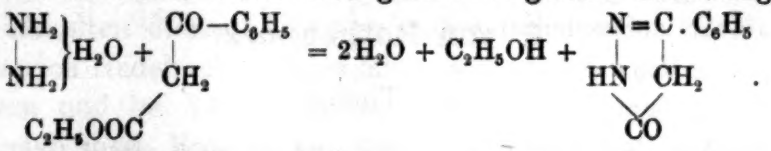
[1]) Nachstehende Versuche, die im Sommersemester 1892 im Universitätslaboratorium zu Kiel beendet wurden, sind bisher nur in meiner Dissertation (Kiel 1892) beschrieben. Da eine Veröffentlichung in einer Zeitschrift bisher nicht erfolgt ist, so übergebe ich diese Versuche hiermit der Oeffentlichkeit. Herrn Prof. Dr. Th. Curtius, der mich zu diesen Versuchen veranlasste und dabei in jeder Hinsicht in liebenswürdigster Weise unterstützte, sage ich auch hier meinen herzlichsten Dank.

Dr. R. v. Rothenburg.

[2]) Ber. **10**, 653.

Ein Zwischenprodukt, wie bei der Condensation von Phenylhydrazin und Acetessigester nach Knorr, liess sich hier nicht bemerken.

Die Reaction verlief also gemäss folgender Gleichung:

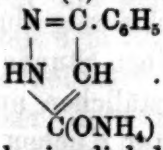


Die Substanz krystallisirt am schönsten aus starkem Alkohol oder Eisessig in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 236°.[1]) Gegen Säuren und Alkalien ist sie sehr beständig. Unter keinen Umständen wird Hydrazin oder Salze desselben wieder abgespalten. (3)-Phenylpyrazolon bildet Salze mit Säuren und Alkalien, von denen die ersteren jedoch sehr unbeständig sind. Es ist folglich zugleich Säure und Base. In wässriger Lösung reagirt es neutral.

Analyse:

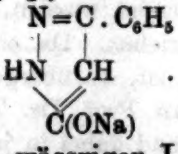
	Berechnet:		Gefunden:
C_4	108	67,5	67,4 %
H_8	8	5,0	5,3 „
N_2	28	17,5	17,7 „
O	16	10,0	9,6 „
	160	100,0	100,0 %.

Ammoniumsalz des (3)-Phenylpyrazolons,



Das Pyrazolon löst sich ziemlich leicht in conc. Ammoniak; jedoch bei allen Versuchen, das überschüssige Ammoniak zu vertreiben oder die Lösung durch Eindampfen zu concentriren, entweicht Ammoniak und (3)-Phenylpyrazolon scheidet sich unverändert aus.

(3)-Phenylpyrazolon-Natrium,



Ein Natriumsalz in wässriger Lösung zu erhalten, gelang nicht, da dasselbe zu leicht in Wasser löslich ist und sich

[1]) Vergl. K. Thun, Dissertation, Erlangen 1890.

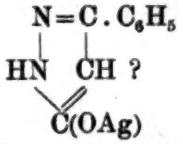
nicht reinigen lässt. Dagegen erhält man ein reines Salz, wenn man (3)-Phenylpyrazolon in alkoholischem Natron löst und mit absolutem Aether im Ueberschuss fällt.

Dieses Natriumsalz bildet ein feines, weisses Pulver; dasselbe ist sehr beständig, färbt sich allmählich am Lichte roth und zeigt, in Wasser gelöst, stark alkalische Reaction.

Analyse:

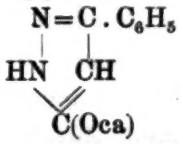
		Berechnet:		Gefunden:	
Na	23	12,6		12,5	12,5 %.

(3)-Phenylpyrazolon-Silber,



Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, ein Silbersalz von constanter Zusammensetzung zu erhalten; die anfangs schneeweissen Fällungen waren gegen Licht und Wärme zu empfindlich und gaben keine scharfen Analysenwerthe.

(3)-Phenylpyrazolon-Calcium,

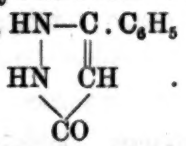


Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt Calciumchlorid ein körnig-krystallinisches Kalksalz, das aus heisser, verdünnter Lösung in drusigen Krystallaggregaten sich ausscheidet.

Analyse:

		Berechnet:		Gefunden:	
ca = ½ Ca	20	11,2		11,7	11,5 %.

(3)-Phenylisopyrazolon-Chlorhydrat,



(3)-Phenylpyrazolon löst sich in kochender, concentrirter Salzsäure ziemlich schwer, und beim Erkalten scheiden sich seidenglänzende Nadeln des salzsauren Salzes aus, die mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und im Exsiccator über

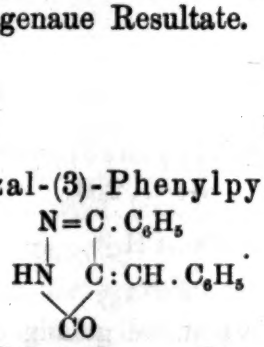
Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Lösung reagirt sauer. Der Körper schmilzt bei 196° und verliert an der Luft, selbst im Exsiccator, noch mehr beim Erwärmen oder Kochen in Lösung Salzsäure, weshalb es auch nicht gelang, ein Platinchloriddoppelsalz zu erhalten.

Die Analysen ergaben in Folge der grossen Zersetzlichkeit auch ziemlich ungenaue Resultate.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:	
Cl	35,5	18,1	16,9	17,2 %.

(4)-Benzal-(3)-Phenylpyrazolon,



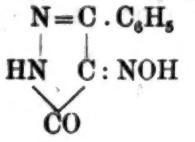
Durch einfaches Schütteln von Phenylpyrazolon mit Benzaldehyd tritt keine Condensation ein; erhitzt man aber im Oelbade, so färbt sich die Masse unter Abspaltung von Wasser bei 120° tiefroth. Erwärmt man alsdann noch eine Stunde lang bis 200° und lässt erkalten, so erstarrt der Kolbeninhalt zu einem rothen, krystallinischen Kuchen. Die Substanz schmilzt über 250° und ist aus den meisten Lösungsmitteln nicht zu krystallisiren, so dass man sich begnügen muss, sie von überschüssigem Aldehyd durch Auskochen mit Alkohol zu befreien. Sie bildet dann ein unansehnliches, braungelbes, sehr feines Pulver, das sehr schwer verbrennlich ist. Die Analyse ergab, dass sich ein Molekül Benzaldehyd mit einem Molekül (3)-Phenylpyrazolon unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigte.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:	
C_{16}	192	77,4	76,9	77,0 %
H_{12}	12	4,8	4,8	5,4 „
N_2	28	11,3	11,6	11,2 „
O	16	6,5	6,7	6,4 „
	248	100,0	100,0	100,0 %.

Mit organischen Säureanhydriden, z. B. Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, entstehen ebenfalls rothe Farbstoffe, denen zweifellos eine ähnliche Constitution wie oben zukommt.

(4)-Isonitroso-(3)-Phenylpyrazolon,



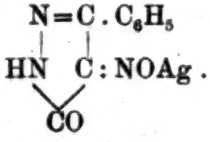
Leitet man gasförmige salpetrige Säure in das in Wasser suspendirte (3)-Phenylpyrazolon, so färbt sich dasselbe bald feuerroth; beim Eintragen von Alkalinitrit in die essigsaure Lösung verbraucht man unverhältnissmässig viel Nitrit, da viel salpetrige Säure entweicht.

Aus Wasser krystallisiren glanzlose, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 188°, aus Eisessig feuerrothe Nadeln vom Schmelzp. 184°, die bei 100° zu einem feinen Pulver zerfallen, ohne ihren Schmelzpunkt zu ändern. (4)-Isonitroso-(3)-Phenylpyrazolon ist eine starke Säure; es ist in Alkalien, Aether und Alkohol sehr leicht löslich; das Versagen der Liebermann'schen Reaction deutet auf die Constitution als Isonitrosoverbindung.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	57,1	57,2 %
H_7	7	3,7	3,8 „
N_3	42	22,2	22,0 „
O_2	32	17,0	17,0 „
	189	100,0	100,0 %.

(3)-Phenylpyrazolon-(4)-Isonitrososilbersalz,



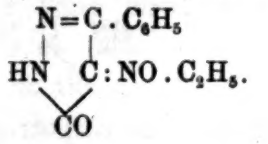
Man erhält das Silbersalz der Nitrosoverbindung und zwar sofort schön krystallisirt in tiefrothen Kryställchen vom Zersetzungspunkt 242°, wenn man die heisse, schwach essigsaure Lösung mit heissem Silbernitrat versetzt und dann erkalten lässt. Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen, ist sehr beständig und kann bei 100° unverändert getrocknet werden.

Das Verpuffen verhindert, genauere Analysenresultate zu finden.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:	
Ag	108	36,5	35,6	36,0 %.

(3)-Phenylpyrazolon-(4)-Isonitrosoäthylester,



Man erhält den Aether als eine rothe, schlecht krystallisirende Masse, wenn man das Silbersalz des Isonitrosokörpers, in absolutem Aether suspendirt, am Rückflusskühler mit überschüssigem Aethyljodid kocht.

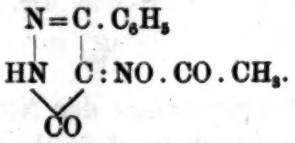
Man kann die Krystalle schlecht vom anhaftenden Syrup der Mutterlauge trennen; sie sind in Aether und Alkohol überaus leicht löslich, schwer in Wasser, aus dem sie beim Eindampfen sich in undeutlich krystallinischen Krusten vom Schmelzp. 153° ausscheiden.

Die Analyse ergab die für den Isonitrosoäthylester verlangten Werthe.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	60,8	60,4 %
H_{11}	11	5,0	5,5 „
N_3	42	19,4	19,4 „
O_2	32	14,8	14,7 „
	217	100,0	100,0 %.

(3)-Phenylpyrazolon-(4)-Isonitrosoacetylester,



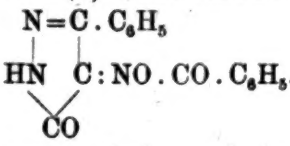
Denselben erhält man wie den vorigen Ester, wenn man Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf das Silbersalz einwirken lässt.

Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhielt man die Substanz sehr leicht rein in citronengelben, prächtigen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 82°, die, unzersetzt schmelzend, zu einer krystallinischen Masse erstarren; jedoch beim Aufbewahren leicht durch Spuren von Feuchtigkeit unter Entfärbung zersetzt werden.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	57,1	57,0 %
H_9	9	3,9	4,3 „
N_3	42	18,2	18,3 „
O_3	48	20,8	20,4 „
	231	100,0	100,0 %.

(3)-Phenylpyrazolon-(4)-Isonitrosobenzoylester,



Entsteht analog dem Aethyl- und Acetylester mit Benzoylchlorid aus dem Silbersalz.

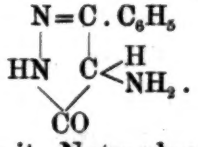
Er bildet aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt winzige, purpurrothe Körner vom Schmelzp. 142°.

Die Analyse zeigt, dass das Silberatom durch die Benzoylgruppe vertreten worden ist.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	192	65,5	65,9 %
H_{11}	11	3,8	4,3 „
N_3	42	14,3	14,0 „
O_3	48	16,4	15,8 „
	293	100,0	100,0 %.

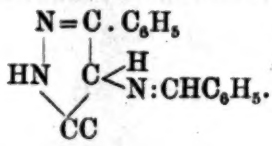
(4)-Amido-(3)-Phenylpyrazolon,



Beim Reduciren mit Natronlauge und Zinkstaub oder Schwefelammonium wird die Isonitrosoverbindung fast ganz unter Abspaltung von Ammoniak in (3)-Phenylpyrazolon zurückverwandelt; daneben bilden sich geringe Mengen eines rothen Farbkörpers, der sich (s. auch unten) als Oxydationsprodukt des (4)-Amido-(3)-Phenylpyrazolons erweist.

Reducirt man aber mit sauren Reductionsmitteln, z. B. mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte oder mit stark saurer siedender Zinnchlorürlösung, so entsteht in guter Ausbeute (4)-Amido-(3)-Phenylpyrazolon, das wegen seiner grossen Empfindlichkeit, schon gegen den Sauerstoff der Luft, nur in Derivaten isolirt wurde.

(4)-Benzalamido-(3)-Phenylpyrazolon,

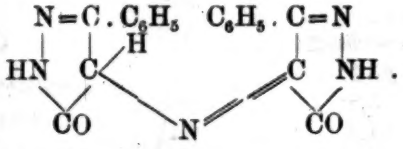


Lässt man zu der essigsauren Lösung des Amidokörpers eine starke Eisessiglösung von Benzaldehyd fliessen, so färbt sich dieselbe gelbroth und Wasser fällt das Benzalamidoderivat in ockergelben Massen, die aus Alkohol in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 152° sich ausscheiden.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
N_3	42	16,0	16,3 %.

(3)-Phenylpyrazolon-Rubazonsäure,



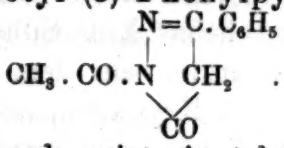
Beim Einlaufen der vom Zinkstaub abfiltrirten essigsauren Lösung des Amidopyrazolons in heisse Eisenchloridlösung entsteht dieser, der Rubazonsäure analog constituirte Körper der aus Eisessig sehr feine, verfilzte Nadeln von purpurrother Farbe und seidenartigem Glanz bildet, die bei 124° unter Zersetzung schmelzen, und sich in Alkalien mit rother Farbe lösen. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien werden dieselben, jedenfalls in demselben Sinne wie die Rubazonsäure, zersetzt.

Alle vorstehend beschriebenen Reactionen zeigen, dass die Nitrosogruppe am (4)-Kohlenstoffatome sitzt und nicht ein Nitrosamin der (1)-Imidogruppe vorliegt.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{18}	216	65,3	65,1 %
H_{13}	13	3,9	4,2 „
N_5	70	20,8	21,0 „
O_2	32	10,0	9,7 „
	331	100,0	100,0 %.

(1)-Acetyl-(3)-Phenylpyrazolon,



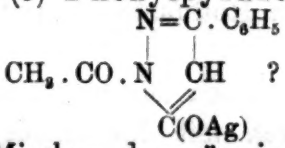
Eisessig führt weder eine Acetylgruppe ein, noch bildet er ein Salz; dagegen erhält man sehr leicht ein Monoacetylderivat beim Behandeln von (3)-Phenylpyrazolon mit einem Molekül Acetanhydrid in Eisessiglösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Man fällt durch Schütteln mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um.

Die Krystalle, kleine, weiche Blättchen vom Schmelzp. 122°, werden beim anhaltenden Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Bildung von Essigsäure, resp. deren Ester verseift; leichter von Säuren oder Alkalien in der Hitze.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	65,3	65,2 %
H_{10}	10	5,0	5,2 „
N_2	28	13,9	14,0 „
O_2	32	15,8	15,6 „
	202	100,0	100,0 %.

(1)-Acetyl-(3)-Phenylpyrazolon-Silber,



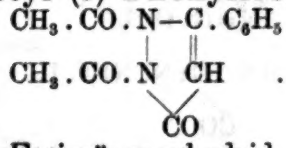
Entsteht beim Mischen der wässrigen oder alkoholischen Lösungen von Silbernitrat und (1)-Acetyl-(3)-Phenylpyrazolon als ein weisser, käsiger Niederschlag, der nur mit der grössten Vorsicht getrocknet werden konnte.

Den Analysenresultaten zufolge ist ein Atom Silber eingetreten.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:	
Ag	108	35,0	34,3	34,4 %.

(1,2)-Diacetyl-(3)-Phenylisopyrazolon,



Ueberschüssiges Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen sofort dieses Diacetylderivat, das ohne Zweifel als Isopyrazolon-

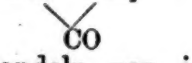
abkömmling betrachtet werden muss. Es zeigt keine sauren Eigenschaften mehr und liefert kein Silbersalz. Man erhält dasselbe beim Auskrystallisiren aus dem Anhydrid in prächtigen, grossen, rhombischen Krystallen, aus absolutem Alkohol in derben Blättchen und aus sehr verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln. Alle Krystallformen zeigen denselben Schmelzp. 86° und sind nach den Analysenresultaten identisch.

Die Abspaltung der Acetylgruppen geschieht schwerer als beim Monoacetylderivat.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:		
C_{13}	156	63,9	63,6	63,7	63,8 %
H_{12}	12	4,9	5,1	5,1	5,0 „
N_2	28	11,5	12,0	11,7	11,8 „
O_3	48	19,7	19,3	19,5	19,4 „
	244	100,0	100,0	100,0	100,0 %.

Dibrom-(3)-Phenylpyrazolon,



Entsteht beim Behandeln von in Eisessig gelöstem (3)-Phenylpyrazolon mit einer Eisessiglösung von Brom mit Zusatz bis zur dauernden Rothfärbung, wobei zwei Bromatome substituirt werden.

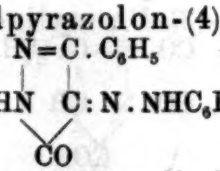
Die in Eisessig ziemlich leicht lösliche Verbindung erhält man beim Neutralisiren mit Natronlauge als schöne gelbe Krystallblättchen vom Schmelzp. 189°, die einen eigenthümlichen scharfen Geruch zeigen.

Gegen Eisenchlorid ist der Körper völlig beständig, wie man es von einem derart in der (4)-Methylengruppe substituirten Pyrazolonderivat erwarten darf.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
Br_2	160	50,3	50,2 %
H_2	6	1,9	2,1 „.

(3)-Phenylpyrazolon-(4)-Azobenzol,



Man erhält es, wenn man die berechnete Menge diazotirten Anilins in die alkalische Lösung des (3)-Phenylpyrazolons

unter Rühren einlaufen lässt. Den sauren Azokörper fällt man mit Essigsäure und krystallisirt ihn am zweckmässigsten aus absolutem Alkohol um.

Man erhält dann kleine, purpurrothe Krystalle vom Schmelzp. 207,5°, die in Eisessig und Alkalien löslich sind, jedoch aus ersterem durch Wasserzusatz, aus letzteren durch concentrirte Alkalien gefällt werden.

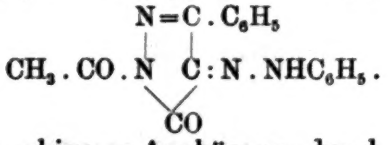
Salpetrige Säure verändert den Azokörper nicht.

Bei der Reduction verhält sich die Substanz wie ein echter Azokörper, indem sie in zwei Moleküle Amin gespalten wird. Hier bildet sich Anilin, das qualitativ nachgewiesen wurde, nachdem es mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung abgeblasen worden, und das schon oben bei der Reduction der Isonitrosoverbindung erhaltene, überaus oxydable (4)-Amido-(3)-Phenylpyrazolon.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{15}	180	68,2	67,9 %
H_{12}	12	4,6	4,9 „
N_4	56	21,2	21,3 „
O	16	6,0	5,9 „
	264	100,0	100,0 %.

(1)-Acetyl-(3)-Phenylpyrazolon-(4)-Azobenzol,



Entsteht aus obigem Azokörper durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Hitze.

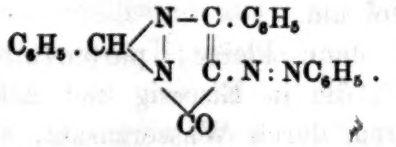
Das Acetylderivat bildet feine, verfilzte, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 199°, die in ihrem sonstigen Verhalten nicht wesentlich von der Muttersubstanz verschieden sind.

Sowohl das Mono- wie das Diacetylderivat des (3)-Phenylpyrazolons liefern ebenfalls diesen Azokörper, indem bei letzterem die zweite Acetylgruppe abgespalten wird.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{17}	204	66,7	66,5 %
H_{14}	14	4,6	4,9 „
N_4	56	18,3	18,5 „
O_2	32	10,4	10,1 „
	306	100,0	100,0 %.

(1, 2)-Benzal-(3)-Phenylisopyrazolon-(4)-Azobenzol,



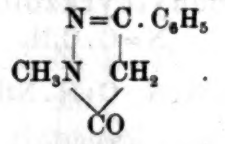
Entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzaldehyd und (3)-Phenylpyrazolon-(4)-Azobenzol im Oelbade während einiger Stunden auf 200°. Es vereinigt sich ein Molekül Benzaldehyd mit einem Molekül des Azokörpers unter Austritt eines Moleküls Wasser.

In heissem Alkohol ist die Substanz leicht, in kaltem sehr schwer löslich und besitzt den Schmelzp. 131°.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{22}	264	75,0	75,2 %
H_{16}	16	4,6	4,6 „
N_4	56	15,9	15,7 „
O	16	4,5	4,5 „
	352	100,0	100,0 %.

(1)-Methyl-(3)-Phenylpyrazolon,



Entsteht, wenn man (3)-Phenylpyrazolon mit Methylalkohol und Methyljodid in beliebiger Menge im Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Trotz mehrmaligen Kochens mit schwefliger Säure und Thierkohle gelang es nicht, ein völlig farbloses Produkt zu erhalten; schliesslich jedoch zeigten die schönen derben Krystalle constant den Schmelzp. 207°.

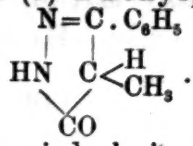
Die mit Knorr's (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon vom Schmelzp. 127° isomere Substanz enthält noch den normalen Pyrazolonring; sie giebt eine wohl krystallisirte, rothe Isonitrosoverbindung und diese ein gelbes Silbersalz.

Diazosalze bilden einen Azokörper von saurem Charakter.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	16,1	15,9 %.

(4)-Methyl-(3)-Phenylpyrazolon,



Man erhält dasselbe, jedoch in ziemlich schlechter Ausbeute, da viele schmierige Nebenprodukte entstehen, beim Einwirken von Methyljodid auf die methylalkoholische, alkalische Lösung des (3)-Phenylpyrazolons. Es gelang nur, wenige Kryställchen zu isoliren; dieselben zeigten den Schmelzp. 138°. Die Substanz ist isomer mit dem (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon vom Schmelzp. 127° und mit dem vorauf beschriebenen.

Die geringe Ausbeute liess eine Darstellung grösserer Mengen von Derivaten nicht zu.

Salpetrige Säure giebt eine rothbraune, leicht lösliche Nitrosoverbindung, aus deren wässriger Lösung Silbernitrat einen gelben Niederschlag fällt.

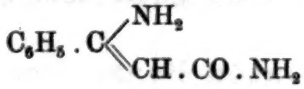
Diazosalze geben basische, leicht zersetzliche Farbstoffe.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	69,0	69,9 %
H_{10}	10	5,8	6,1 „
N_2	28	16,1	16,1 „
O	16	9,1	8,9 „
	174	100,0	100,0 %.

Reductionsversuche mit (3)-Phenylpyrazolon.

Es gelang nicht, in saurer oder alkalischer Lösung mit den verschiedensten Mitteln ein gut charakterisirtes Reductionsprodukt zu erhalten. Entweder wurde der Körper gar nicht angegriffen, oder völlig zerstört; auch gelang es nicht, mittelst Natrium und Kohlensäure analog dem Versuche von Brühl[1]) ein β-Phenylamidoacrylsäureamid,



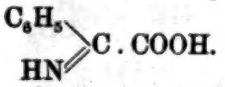
zu erhalten.

Dies spricht dafür, dass im (3)-Phenylpyrazolon nicht der umgelagerte Isopyrazolonring wie im Antipyrin vorhanden ist, sondern der echte Pyrazolonring wie im (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon, das ebenfalls analog nicht spaltbar ist.[2])

[1]) Ber. 25, 768. [2]) Das. S. 1869.

Oxydationsversuche mit (3)-Phenylpyrazolon.

Phenyl-Imido-Essigsäure,



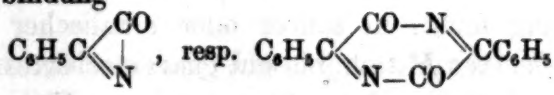
Beim Behandeln des (3)-Phenylpyrazolons mit überschüssigem Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung entstand als einziges fassbares Oxydationsprodukt Benzoësäure.

Beim Behandeln mit der berechneten Menge Permanganat, um zu Benzoylameisensäure zu oxydiren (wie beim (3)-Methylpyrazolon (s. u.) zu Brenztraubensäure), entstand eine schwer lösliche, gelbliche, feste Säure vom Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt 59° in sehr reichlicher Menge, der obige Constitution zu kommen muss und die sich in Alkalien mit rother Farbe löste.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
C_8	96	64,4	65,1 %
H_7	7	4,7	4,9 „
N	14	9,4	9,3 „
O_2	32	21,5	20,7 „
	149	100,0	100,0 %.

Beim Stehen scheint sich die Substanz noch zu anhydrisiren, schmilzt höher, wird heller und liefert entsprechend veränderte Analysenwerthe, ohne die für eine um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung

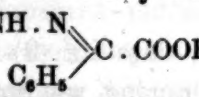


ganz zu erreichen.

Die Imidophenylessigsäure giebt mit Nitrit eine rothe Färbung, die durch Zinkstaub und Eisessig verschwindet.

Die Constitution dieser Säure habe ich dadurch erwiesen, dass ich sie in

Phenylhydrazon-Benzoylameisensäure,



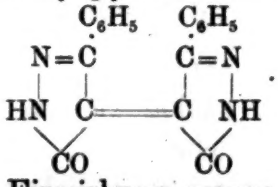
überführte, was leicht gelingt, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazinacetat behandelt. Nimmt man Phenylhydrazin selbst als freie Base, so verschmiert zwar der grösste Theil, die Abspaltung von Ammoniak ist dann aber

schon am Geruch zu bemerken. Gelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 152°.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{14}	168	70,0	69,7 %
H_{12}	12	5,0	5,4 „
N_2	28	11,7	11,6 „
O_2	32	13,3	13,3 „
	240	100,0	100,0 %.

(3)-Phenylpyrazolon-Blau.

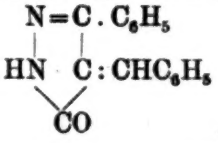


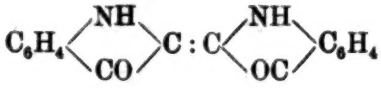
Entsteht bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel am besten in siedender Eisenchloridlösung auf (3)-Phenylpyrazolon als ein violettblauer Niederschlag, der sich aus Eisessig in kleinen Nädelchen ausscheidet.

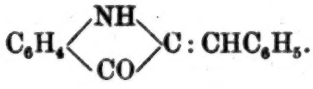
Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	17,7	18,0 %.

Diese Substanz verhält sich zum Benzalderivat

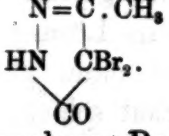


wie das Indigoblau 

zum Indigonid  .

II. Derivate des (3)-Methylpyrazolons.[1])

(4)-Dibrom-(3)-Methylpyrazolon,



Dasselbe wird unter analogen Bedingungen wie das Phenylderivat erhalten und zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften

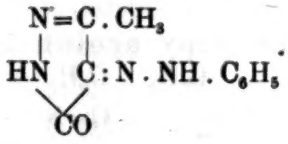
[1]) Man vergl. Th. Curtius, R. Jay, dies. Journ. [2] **39**, 121; Th. Curtius, das. [2] **50**, 508.

desselben; es ist von etwas hellerer Farbe, eigenthümlichem Geruch und schmilzt bei 182°.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
Br_2	160	62,5	62,3 %
H_4	4	1,6	1,8 „ .

(3)-Methylpyrazolon-(4)-Azobenzol,



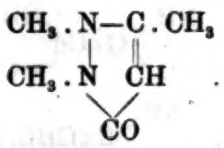
Man erhält es ganz analog wie das Phenylderivat (s. dort), auch zeigt es sehr ähnliche Eigenschaften und bildet flache, purpurrothe Nadeln mit eigenthümlichem, blauem Metallglanz, die bei 197° schmelzen.

Essigsäureanhydrid liefert auch hier ein gelbes Acetylderivat.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	59,4	59,3 %
H_{10}	10	5,0	5,2 „
N_4	56	27,7	27,8 „
O	16	7,9	7,7 „
	202	100,0	100,0 %.

(1, 2, 3)-Trimethyl-Isopyrazolon,



Als solches muss die Substanz aufgefasst werden, die beim Erhitzen des (3)-Methylpyrazolons mit Methyljodid und Methylalkohol im Ueberschuss im Rohr entsteht, die jedoch bisher nicht in analysirbarer Form gefasst werden konnte.

Die verdünnte essigsaure Lösung gab mit Alkalinitrit eine rothgelbe Färbung, wurde dann plötzlich trübe und dunkelbraun und nach einiger Zeit schieden sich winzige, stahlblaue Kryställchen ab. Ganz ebenso verhält sich das unten beschriebene analoge Derivat des (3,4)-Dimethylpyrazolons gegen Nitrit, woraus folgt, dass es jedenfalls dasselbe Trimethylpyrazolon liefert, indem eine Methylgruppe vom Kohlenstoff

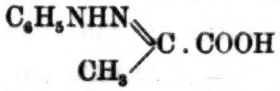
an den Stickstoff unter Umlagerung in einen Isopyrazolonring wandert.

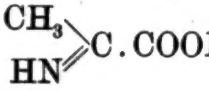
Diazosalze bilden einen basischen Farbstoff.

Oxydationsversuche mit (3)-Methylpyrazolon. Brenztraubensäure, $CH_3.CO.COOH$.

Beim Oxydiren von (3)-Methylpyrazolon in saurer oder alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur dauernden Rothfärbung konnte unter den Reactionsprodukten nur Essigsäure, Kohlensäure und Stickstoff nachgewiesen werden.

Behandelt man aber in saurer oder alkalischer Lösung mit soviel Permanganat, um die Methylgruppe zur Carboxylgruppe zu verbrennen, so bildet sich Brenztraubensäure in fast quantitativer Ausbeute, die als ihr Phenylhydrazon



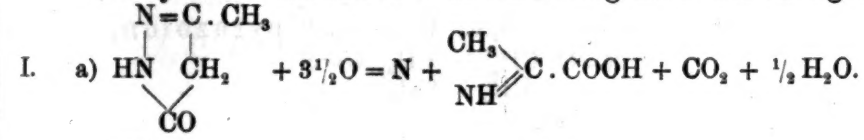
vom Schmelzp. 192° identificirt und analysirt wurde. Höchstwahrscheinlich entsteht hier, wie beim Phenylderivat, zuerst ebenfalls Methyl-Imidoessigsäure  , die jedoch sehr leicht gespalten wird.

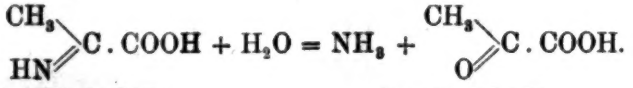
Nebenbei entstehen geringe Mengen Pyrazolon-(3)-Carbonsäure, die sich leicht abscheiden und identificiren lässt.

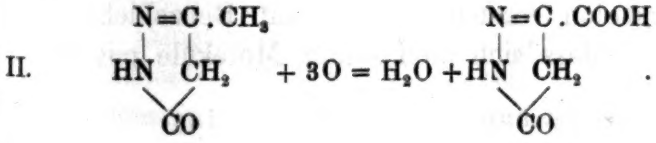
Analyse des Brenztraubensäure-Phenylhydrazons.

		Berechnet:	Gefunden:
C_9	108	60,7	60,5 %
H_{10}	10	5,6	5,9 „
N_2	28	15,7	15,9 „
O_2	32	18,0	17,7 „
	178	100,0	100,0 %.

Die Oxydation verläuft also im Sinne folgender Gleichungen:

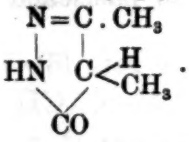






III. (3, 4)-Dimethylpyrazolon und seine Derivate.

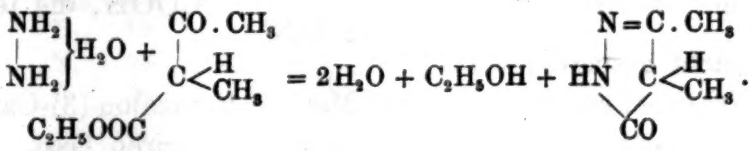
(3, 4)-Dimethylpyrazolon,



Lässt man auf die Lösung des Methylpyrazolons in Methylalkohol[1]) und der berechneten Menge Kalihydrat Jodmethyl im geringen Ueberschuss einwirken, so entsteht das Dimethylpyrazolon.

Das als fester Kuchen erhaltene Produkt wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in derben Blättchen vom Schmelzp. 249° rein erhalten; die Ausbeute ist mangelhaft.

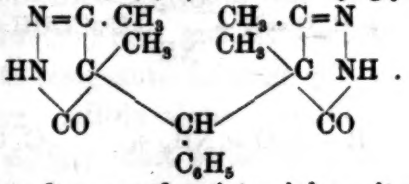
Dasselbe Dimethylpyrazolon erhält man, wenn man eine wässrige Hydrazinhydratlösung mit der berechneten Menge Methylacetessigester zusammenbringt. Die Reaction tritt spontan überaus heftig ein und der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein. Der Process vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_5	60	53,6	53,3	53,4 %
H_8	8	7,1	7,4	7,2 „
N_2	28	25,0	25,3	25,2 „
O	16	14,3	14,0	14,2 „
	112	100,0	100,0	100,0 %.

(4)-Benzal-Bis-(3, 4)-Dimethylpyrazolon,



Dimethylpyrazolon condensirt sich mit Benzaldehyd nur noch in der Weise, dass sich zwei seiner Moleküle mit einem

[1]) Nach gütiger Privatmittheilung von Hrn. Dr. Jay.

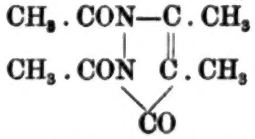
Molekül Benzaldehyd vereinigen. Man erhält das Derivat, genau wie alle derartigen Produkte, durch Erhitzen berechneter Mengen der Componenten im Oelbade auf 200°. Der Schwerlöslichkeit halber konnte es nur durch Auswaschen mit Alkohol und Aether vom überschüssigen Aldehyd befreit werden.

Es bildet getrocknet ein unansehnliches, rothgraues Pulver vom unscharfen Schmelzp. 129°.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	18,0	18,3 %.

(1,2)-Diacetyl-(3,4)-Dimethylisopyrazolon,



Beim Uebergiessen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid löst sich das Dimethylpyrazolon beim gelinden Sieden am Rückflusskühler, ohne dass beim Erkalten etwas herauskrystallisirt.

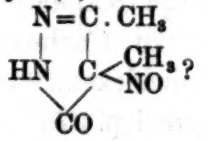
Sehr viel verdünnter Alkohol fällt jedoch nach einigem Stehen sehr feine, seideglänzende Nadeln, welche fast wie Glaswolle aussehen, und aus Weingeist umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 44° zeigen.

Silbernitrat fällt aus ihrer Lösung keinen Niederschlag. Das Diacetylderivat wird erst von starken Alkalien und Säuren verändert.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_9	108	55,7	55,4 %
H_{12}	12	5,2	5,2 „
N_2	28	14,4	14,7 „
O	48	24,7	24,7 „
	196	100,0	100,0 %.

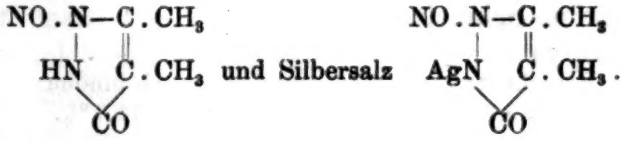
(3,4)-Dimethyl-(4)-Nitrosopyrazolon,



(3,4)-Dimethylnitrosopyrazolon entsteht beim Einleiten gasförmiger salpetriger Säure in die wässrige Lösung von Dimethylpyrazolon oder beim Eintragen von Alkalinitrit in die Eisessiglösung.

Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet es undeutliche Krystalle vom Schmelzp. 214°, die mit Silbernitrat ein gelbes Silbersalz geben.

Es muss unentschieden bleiben, ob die obengewählte Constitution (Ag im Silbersalz in (1)-Stellung) die richtige ist oder die nachfolgende.

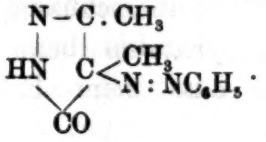


und Silbersalz

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
N_3	42	29,8	30,0 %.

(3, 4)-Dimethylpyrazolon-(4)-Azobenzol,



Beim Versetzen der alkalischen Lösung des Dimethylpyrazolons mit Diazobenzolsalzen entsteht ein basischer Azokörper, der sich in Säuren leicht löst. Schon beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zersetzt sich die Substanz theilweise.

Durch wiederholtes Lösen in Säuren und Fällen mit Alkalien bis zum constanten Schmelzp. (188°) wurde die Substanz gereinigt.

Analyse:

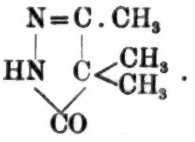
	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	26,0	26,1 %.

Oxydation des (3, 4)-Dimethylpyrazolons.

Lässt man eine Menge Kaliumpermanganat, ausreichend um beide Methylgruppen zu Carboxylen zu verbrennen, auf (3, 4)-Dimethylpyrazolon einwirken, so entsteht eine gut charakterisirte Base vom Schmelzp. 225°, die beim Erhitzen unter Abspaltung einer öligen Base sich zersetzt. Die Analysen gaben kein interpretirbares Resultat. Da die Substanz in kalten Alkalien sich nicht löst, so ist es unmöglich einen Schluss auf die Constitution zu ziehen.

IV. (3, 4, 4)-Trimethylpyrazolon nebst Derivaten.

(3, 4, 4)-Trimethylpyrazolon,



Dimethylacetessigester reagirt mit einem Molekül Hydrazinhydrat weit weniger energisch als Monomethylacetessigester und wurde daher die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt und beendigt.

Das in allen Solventien ziemlich leicht lösliche Trimethylpyrazolon muss mehrmals aus Alkohol umkrystallisir werden, um es von ziemlichen Mengen (3, 4)-Dimethylpyrazolon zu befreien, die durch im Ausgangsmaterial vorhandenen Monomethylacetessigester entstanden sind; die Substanz schmilzt bei 269°.

Dies Pyrazolonderivat ist sehr wenig reactionsfähig; der beste Beweis ist dies dafür, dass die (4)-Methylengruppe die Reactionsfähigkeit der Pyrazolone bedingt.

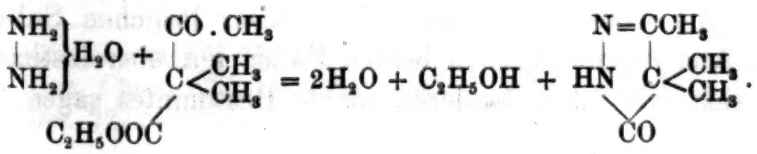
Silbernitratlösung bewirkt hier auch nach Zusatz von Ammoniak keine Fällung mehr. Diazosalze liefern einen rothen, überaus zersetzlichen, basischen Azokörper.

Salpetrige Säure giebt keine Farbenreaction. Die Nitrosogruppe sitzt also bei allen entsprechenden Pyrazolonen am Kohlenstoff.

Benzaldehyd giebt bei 200° kein Condensationsprodukt mit Trimethylpyrazolon. Letzteres lässt sich durch Waschen mit Aether, in dem es schwer löslich ist, wieder isoliren.

Ueberschüssiges Alkyljodid und Holzgeist im Rohr gaben kein fassbares Einwirkungsprodukt.

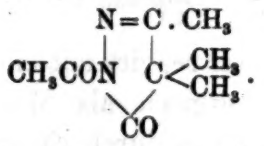
Das Trimethylpyrazolon entsteht nach der Gleichung:



Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_6	72	57,1	56,7 %
H_{12}	12	7,9	8,0 „
N_2	28	22,2	22,3 „
O	16	12,8	13,0 „
	128	100,0	100,0 %.

(1)-Acetyl-(3, 4, 4)-Trimethylpyrazolon,



Trimethylpyrazolon löst sich beim Kochen in überschüssigem Essigsäureanhydrid leicht auf. Beim Erkalten scheidet sich die ziemlich leicht lösliche Acetylverbindung in kleinen Kryställchen aus, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 168° zeigten. Die Ausbeute an Acetylprodukt ist wenig reichlich. Die Acetylgruppe ist auch hier ziemlich fest gebunden.

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	16,7	16,6 %.

In diesem, wie in den vorher beschriebenen Acetylderivaten lassen sich die Acetylgruppen partiell oder ganz durch andere Säureradicale durch Erhitzen mit schwerer flüchtigen Säuren bei 125°—200° ersetzen. Besonders Milchsäure, Salicylsäure und Mandelsäure geben unter solchen Verhältnissen wohl charakterisirte Derivate, die antipyretische Eigenschaften besitzen.

Oxydation des Trimethylpyrazolons.

Lässt man auf Trimethylpyrazolon die zur Verbrennung der drei Methylgruppen zu Carboxylen nöthige Menge Kaliumpermanganat einwirken, so entsteht dieselbe Substanz wie beim Dimethylpyrazolon, so dass hier also eine Methylgruppe jedenfalls völlig verbrannt und als Kohlensäure abgespalten wird. Ueber die Constitution der sehr schwer löslichen Substanz, deren Analysenresultate in beiden Fällen gut übereinstimmten, lässt sich, wie schon bemerkt, nichts Bestimmtes sagen.

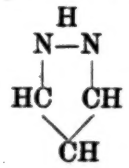
Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe;

von

R. von Rothenburg.

(III. Theil.)

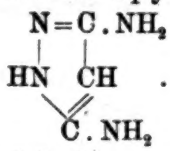
In zwei Abhandlungen[1]) habe ich meine Versuche über die sauerstoffhaltigen Pyrazolderivate niedergelegt und die Ansichten über deren Constitution und Bildungsweisen entwickelt. Knorr[2]) hat etwa gleichzeitig die sauerstofffreien Pyrazolderivate, speciell die methylirten Pyrazole studirt und ist zu dem Schlusse gelangt, dass keine der alten Pyrazolformeln haltbar sei und hat für das Pyrazol die neue Formel[3])



aufgestellt. Meine Versuche, die ich bereits in einigen Mittheilungen in den Berichten[4]) skizzirt habe, sind nicht in allen Punkten in Uebereinstimmung mit denen Knorr's und glaube ich im Gegensatz zu ihm, dass die alte Pyrazolformel mit einer Imidogruppe festzuhalten sei.

I. Pyrazolderivate.

(3,5)-Diamidopyrazol,



Entsteht aus Hydrazinhydrat und Malonitril in alkoholischer Lösung bereits in der Kälte unter schwacher Erwärmung. Es bildet ein dunkelbraunes Oel und konnte weder fest, noch im analysenreinen Zustande erhalten werden.

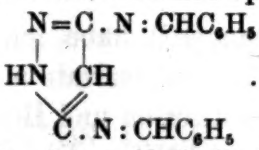
Eisenchlorid bildet in der alkoholischen oder essigsauren Lösung schon in der Kälte einen blauvioletten, schwer lös-

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 43ff.
[2]) Ann. Chem. 279, 188—256.
[3]) Das. S. 193.
[4]) Ber. 27, 685, 788, 955, 1097.

lichen Farbstoff. Die Diamidobase ist in Säuren leicht löslich und lässt sich unter guter Kühlung diazotiren und zu Azofarbstoffen combiniren.

Das Pikrat bildet röthliche Blättchen, die sich bei 230° bis 240° bräunen und erst jenseits 250° zersetzen.

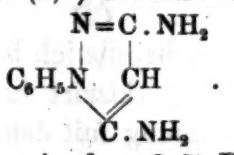
(3,5)-Dibenzaldiamidopyrazol,



Wird durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd aus der verdünnten alkoholischen Lösung der Diamidobase als körniger Niederschlag gefällt. Schlecht krystallisirend; zersetzt sich bei etwa 170°.

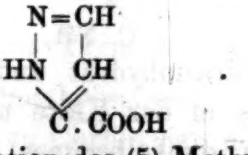
	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	20,4	20,2 %.

(1)-Phenyl-(3,5)-Diamidopyrazol,



Bildet sich ebenso wie das (3,5)-Diamidopyrazol mittelst Phenylhydrazin und Malonitril in alkoholischer Lösung und bildet, wie jenes, ein dickes, dunkelbraunes Oel von stark basischen Eigenschaften, das mit Eisenchlorid gleichfalls einen violetten, schwer löslichen Farbstoff liefert, sowie mit Benzaldehyd eine schwer lösliche Benzaldehydverbindung.

Pyrazol-(5)-Carbonsäure,



Wird durch Oxydation des (5)-Methylpyrazols mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Ueberschüssiges Permanganat greift die Carbonsäure ebenso wenig wie die Pyridincarbonsäuren an.

Die Säure ist in Wasser reichlich löslich, wenig in conc. Salzsäure und krystallisirt in Körnern oder vereinigten Prismen. Sie schmilzt beim raschen Erhitzen unter Zersetzung in Kohlen-

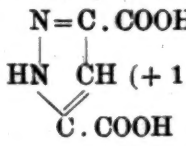
säure und Pyrazol bei 215°—216°. Letzteres wurde durch seinen Schmelzp. 70°, das Bromderivat, Schmelzp. 96° und das Pikrat, Schmelzp. 159°, charakterisirt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_4	48	42,9	42,4 %
H_4	4	3,6	3,8 „
N_2	28	25,0	25,6 „
O_2	32	28,5	28,2 „
	112	100,0	100,0 %.

Silbersalz, $C_3H_3N_2.COOAg$. Entsteht beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure mit Silbernitrat und vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak als wenig lichtempfindliche, weisse Fällung.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	49,3	48,9 %.

Pyrazol-(3, 5)-Dicarbonsäure,



Durch Einwirkung von überschüssigem Kaliumpermanganat auf (3, 5)-Dimethylpyrazol in der Wärme in alkalischer Lösung; bequemer erhält man die Säure aus der (5)-Methylpyrazol-(3)-Carbonsäure.

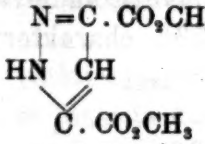
Die Säure ist in Alkohol und Wasser mässig löslich, krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, das bei 110°, schneller bei 120°—125° entweicht, und zersetzt sich bei etwa 290°.

		Berechnet:	Gefunden:
C_5	60	38,5	38,1 %
H_4	4	2,6	2,9 „
N_2	28	17,9	18,3 „
O_4	64	41,0	40,7 „
	156	100,0	100,0 %.

Silbersalz, $C_3H_2N_2(COOAg)_2$. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat und vorsichtiges Versetzen mit Essigsäure als weisse, lichtempfindliche Fällung.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag_2	216	58,4	57,9 %.

Pyrazol-(3,5)-Dicarbonsäuredimethylester,

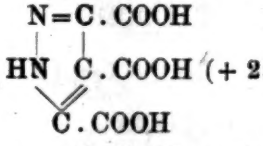


Entsteht aus der methylalkoholischen Lösung der Dicarbonsäure durch Einleiten von Salzsäuregas in der Siedhitze, und krystallisirt in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 151°. Ist identisch mit dem von Buchner und Papendieck[1]) aus Diazoessigsäuremethylester und Bibrompropionsäureester erhaltenen Dicarbonester.

In der Lösung des Esters erzeugt Silbernitrat eine weisse, lichtempfindliche Fällung einer Silberverbindung.

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	15,2	15,6 %.

Pyrazol-(3,4,5)-Tricarbonsäure,



Entsteht durch energische Reaction des Trimethylpyrazols in alkalischer Lösung. Leider gelang es nicht, eine einheitliche Dimethylcarbonsäure oder Methyldicarbonsäure zu gewinnen, welche letztere vielleicht zu einem isomeren (3)- oder (4)-Methylpyrazol geführt hätte.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in Prismen, deren Krystallwasser bei 120°—125° entweicht. Beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt 230° geht dieselbe in Pyrazol über.

		Berechnet:	Gefunden:
C_6	72	36,0	35,8 %
H_4	4	2,0	2,4 „
N_2	28	14,0	14,1 „
O_6	96	48,0	47,7 „
	200	100,0	100,0 %.

Besonders charakteristisch für die Tricarbonsäure ist das saure Kalisalz, $C_3HN_2(COOH)_2(COOK)$, das in weichen, verfilzten Nadeln krystallisirt.

---

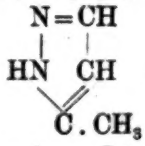
[1]) Ed. Buchner u. A. Papendieck, Ann. Chem. **273**, 246—251.

		Berechnet:	Gefunden:
K	39	16,4	16,0 %.

Silbersalz, $C_3HN_2(COOAg)_3$. Weisse, lichtempfindliche Fällung.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag_3	324	64,1	63,8 %.

(5)-Methylpyrazol,



Man fügt zu einer wässrigen Lösung von Acetessigaldehyd-Natrium (Oxymethylenaceton-Natrium) die berechnete Menge Hydrazinacetat oder Hydrazinhydrat und etwas Eisessig. Es tritt Selbsterwärmung ein; man giebt etwas Alkohol zu und erhitzt einige Zeit lang zum Sieden; darauf lässt man erkalten, versetzt mit Soda und reichlich Wasser und extrahirt die Base mit Aether. Die Base siedet bei etwa 204° und bleibt auch bei 0° flüssig.

		Berechnet:	Gefunden:
C_4	48	58,5	58,3 %
H_6	6	7,3	7,4 „
N_2	28	34,2	34,6 „
	82	100,0	100,3 %.

Silberverbindung, $C_4H_5N_2Ag$. Weisse, lichtempfindliche Fällung.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	57,1	56,7 %.

Chlorhydrat und Sulfat sind leicht löslich.

Chloroplatinat, $2(C_4H_6N_2, HCl)PtCl_4 + 2\,aq$. Rothgelbe, leicht lösliche Nadeln.

		Berechnet:	Gefunden:
Pt	197	31,8	31,6 %.

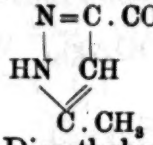
Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_4H_6N_2)_2\,3\,HgCl_2$. Aggregate von Krystallnadeln. Schmelzp. 170°—171°.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	5,7	5,9 %
Cl_6	106,5	21,8	21,3 „.

Pikrat, $C_4H_6N_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Krystallnadeln vom Schmelzp. 144°—145°.

		Berechnet:	Gefunden:
N_5	70	22,5	23,1 %.

(5)-Methylpyrazol-(3)-Carbonsäure,



Oxydirt man das Dimethylpyrazol mit der zur Ueberführung einer Methylgruppe in eine Carboxylgruppe nöthigen Menge Kaliumpermanganat, am besten in alkalischer Lösung, so erhält man (5)-Methylpyrazol-(3)-Carbonsäure. Die Säure ist ziemlich schwer löslich, krystallisirt in körnigen, derben Krystallen; schmilzt bei 236°—238° und geht, höher erhitzt, in (5)-Methylpyrazol über.

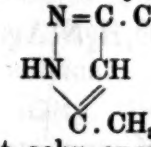
		Berechnet:	Gefunden:
C_5	60	47,6	47,4 %
H_6	6	4,8	5,1 „
N_2	28	22,1	22,6 „
O_2	32	25,5	24,9 „
	126	100,0	100,0 %.

Das Calciumsalz krystallisirt wasserhaltig in langen Prismen.

Silbersalz, $C_4H_5N_2.COOAg$.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	46,3	46,9 %.

(3, 5)-Dimethylpyrazol,



Acetylaceton reagirt sehr energisch auch in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat; man erwärmt noch einige Zeit und lässt die eingeengte Lösung erkalten; dieselbe erstarrt alsdann zu einem Krystallbrei. Die Base bildet Blättchen, die bei 105°—108° schmelzen und unzersetzt bei etwa 220° destilliren.

		Berechnet:	Gefunden:
C_5	60	62,5	62,6 %
H_8	8	8,3	8,4 „
N_2	28	29,2	29,0 „
	96	100,0	100,0 %.

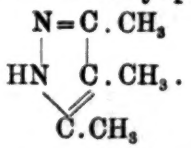
Chloroplatinat, $2(C_5H_8N_2, HCl)PtCl_4 + 2\,aq$. Beginnt sich bei 180° zu zersetzen.

		Berechnet:	Gefunden:
Pt	197	30,8	30,5 %.

Pikrat, $C_5H_8N_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 166°—167°.

		Berechnet:	Gefunden:
N_5	70	21,5	21,9 %.

(3, 4, 5)-Trimethylpyrazol,



Methylacetylaceton reagirt ebenfalls mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung unter energischer Erwärmung; die eingeengte Lösung erstarrt beim Erkalten ebenfalls wie beim vorigen zu einem Krystallbrei.

Die Base krystallisirt in Täfelchen, schmilzt bei 138°—139° und siedet bei 234°—236°.

		Berechnet:	Gefunden:
C_6	72	65,4	65,2 %
H_{10}	10	9,1	9,3 „
N_2	28	25,5	25,7 „
	110	100,0	100,2 %.

Das Silbersalz wird als weisse, lichtempfindliche Fällung erhalten.

Sulfat und Chlorhydrat sind sehr leicht löslich.

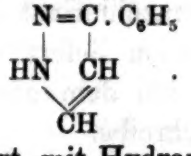
Das Pikrat, $C_6H_{10}N_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 239°—241° schmelzen.

		Berechnet:	Gefunden:
N_5	70	20,6	21,0 %.

Chloroplatinat, $2(C_6H_{10}N_2, HCl)PtCl_4 + 2$ aq. Gelbe Kryställchen, die sich bei etwa 200° zersetzen.

		Berechnet:	Gefunden:
Pt	197	29,5	29,1 %.

(3)-Phenylpyrazol,[1])



Benzoylaldehyd liefert, mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung behandelt, ein Gemisch des (3)- und (5)-Phenylpyrazols,

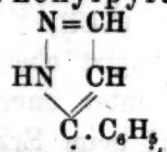
[1]) Dies. Journ. [2] 51, 158.

und zwar das erstere in erheblich geringerer Menge. Bei der fractionirten Krystallisation aus Essigester oder Aceton scheidet sich das höher schmelzende Isomere zuerst aus; ich spreche dasselbe als das (3)-Derivat an.

Blättchen. Schmelzp. 228°.

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	19,4	19,2 %.

(5)-Phenylpyrazol,



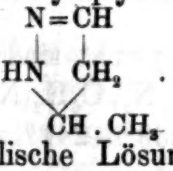
Entsteht neben vorigem in weitaus überwiegender Menge und ist schwerer zu reinigen, da es leichter löslich ist. Krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 78°—80°.

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	19,4	18,6 %.

Das von mir früher beschriebene Chloroplatinat[1]) dürfte ein Gemisch der Salze der beiden Isomeren gewesen sein.

II. Pyrazolinderivate.

(5)-Methylpyrazolin,



Mischt man alkoholische Lösungen von Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat, so tritt eine heftige Reaction ein. Dem Gemisch entzieht man nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit conc. Kalilauge die ölige Base mit Aether. Dieselbe bildet ein eigenartig pilzähnlich riechendes Oel, das bei etwa 160° unter theilweiser Zersetzung siedet.

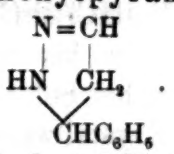
Die Base reagirt mit Diazobenzol und Benzaldehyd zu einem rothvioletten Azokörper, resp. gelbrothen Benzalderivat, während das analoge Pyrazolderivat dies nicht thut.

Bei gelinder Oxydation liefert das Pyrazolin ein öliges Methylpyrazol, weshalb ich dem obengenannten die entsprechende Constitution zuschreibe.

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	33,3	33,7 %.

[1]) Ber. 27, 789.

(5)-Phenylpyrazolin,



Während Zimmtaldehyd und Hydrazinhydrat in der Kälte nur das Cinnamylidenazin[1]) liefert, geht dasselbe quantitativ in ein Pyrazolinderivat über, wenn man es im Rohr einige Stunden lang auf 120° mit überschüssigem Hydrazinhydrat erhitzt. Nach der Synthese muss die Substanz (5)-Phenylpyrazolin sein.

Die Base schwimmt als Oel auf der wässrigen Hydrazinlösung; da sie sich nicht leicht unzersetzt destilliren liess, habe ich diese mit reichlich Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Produkt war frei von Zimmtaldehyd und zeigte, wie das Pyrazolin, einen pilzähnlichen Geruch. Es giebt eine gelbrothe Nitrosoverbindung, ein gelbbraunes Benzalderivat und einen blutrothen, basischen Azokörper.

		Berechnet:	Gefunden:
C_9	108	74,0	73,6 %
H_{10}	10	6,8	7,5 „
N_2	28	19,2	19,6 „
	146	100,0	100,7 %.

Bei einem allerdings nur mit geringen Mengen ausgeführten Oxydationsversuch ging die Base nicht in Phenylpyrazol (228°) über, das Letztere dürfte also wohl als (3)-Phenylpyrazol aufzufassen sein.

Vom Phenylpyrazolin Buchner's unterscheidet sich das hier beschriebene auch insofern, als es durch Erwärmen mit conc. Salzsäure in ein

Bis-(5)-Phenylpyrazolin-Chlorhydrat,

$(C_9H_{10}N_2)_2HCl + x$ aq.

übergeht, das in derben, gelblichen Prismen krystallisirt; aus der Lösung fällt Soda das

Bis-(5)-Phenylpyrazolin, $(C_9H_{10}N_2)_2$,

in orangegelben Flocken, die sich in Säuren mit gelber bis tieforanger, resp. rother Farbe lösen; dieses Pyrazolin verhält sich also ganz analog dem (1)-Phenylpyrazolin.

[1]) Th. Curtius u. R. Jay, dies. Journ. [2] 39, 118.

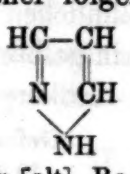
Bis-(5)-Phenylpyrazolin-Chloroplatinat,
$2[2(C_9H_{10}N_2)HCl]PtCl_4 + 7H_2O$.

Sehr schwer lösliche, gelbe bis orange, körnige Krystallaggregate, die sich schon bei 80° unter Salzsäureverlust zersetzen, weshalb directe Krystallwasserbestimmung unmöglich.

		Berechnet:	Gefunden:
Pt	197	17,5	17,2 %—17,3 %
N_8	102	10,0	10,2 %.

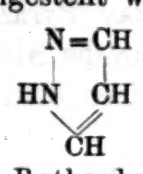
III. Die Constitution der sauerstofffreien Pyrazolderivate. — Isomerie und Tautomerie. — Reactionsverlauf und Bedingungen der Pyrazolbildung.

Das Pyrazol entsteht aus dem Pyrrol durch Ersatz einer α-Methingruppe durch ein tertiäres Stickstoffatom. Für dasselbe sind bisher folgende Formeln aufgestellt worden:

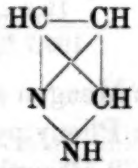


(Knorr [alt], Balbiano)

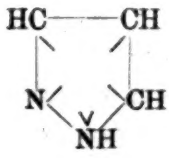
identisch mit



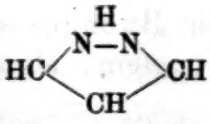
(v. Rothenburg)



(Buchner)



(Bamberger)



(Knorr [neu]).

Ich schicke hier voraus, dass meines Erachtens die Formel von Buchner dasselbe wie die älteste Formel von Knorr und Balbiano, die ich gleichfalls acceptirt habe, bedeutet: nämlich dass beide Stickstoffatome verschiedene Functionen haben und dass drei isomere (c)-Methyl-Pyrazole existiren können. Der Umstand, dass es bisher nur gelang, ein (c)-Methylpyrazol zu gewinnen, welches (3)-, resp. (5)-Derivat sein muss, und die Existenz des sog. Tetramethylpyrazols durchbrechen

diese Theorie noch nicht, da beide Substanzen eine isolirte Stellung einnehmen, wie folgende Uebersicht der Schmelz- und Siedepunkte zeigt.

Pyrazole aus Hydrazinhydrat	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Pyrazole aus Phenylhydrazin	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Pyrazol	70°	186°	(1)-Phenylpyrazol	11°	240°
(1)-Methylpyrazol	Oel	127°	—	—	—
(3)-Methylpyrazol	?	?	(1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazol	37°	255°
(4)-Methylpyrazol	?	?	(1)-Phenyl-(4)-Methylpyrazol	Oel	255°
(5)-Methylpyrazol	**Oel**	**204°**	(1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol	Oel	264°
(1, 5)-Dimethylpyrazol . .	Oel	150°	—	—	—
(3, 5)-Dimethylpyrazol . .	108°	220°	(1)-Phenyl-(3, 5)-Dimethylpyrazol	Oel	275°
(1, 3, 5)-Trimethylpyrazol .	37°	170°	—	—	—
(3, 4, 5)-Trimethylpyrazol .	139°	236°	(1)-Phenyl-(3, 4, 5)-Trimethylpyrazol	?	?
(1,3,4,5)-Tetramethylpyrazol	Oel	193°	—	—	—
(3, 4, 4, 5)-Tetramethylpyrazol	**52°**	**240°**	—	—	—
(3)-Phenylpyrazol	228°	—	(1, 3)-Diphenylpyrazol . . .	84°	325°
(4)-Phenylpyrazol	?	?	(1, 4)-Diphenylpyrazol . . .	?	?
(5)-Phenylpyrazol	78°	290°	(1, 5)-Diphenylpyrazol . . .	54°	339°
(3)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol	128°	326°	(1,3)-Diphenyl-(5)-Methylpyrazol	63°	355°
—	—	—	(1,5)-Diphenyl-(3)-Methylpyrazol	47°	365°
(3, 5)-Diphenylpyrazol . .	200°	>360°	(1, 3, 5)-Triphenylpyrazol . .	137°	—
—	—	—	(1, 4, 5)-Triphenylpyrazol . .	212°	>400°
—	—	—	(1, 3, 4, 5)-Tetraphenylpyrazol	164°	—

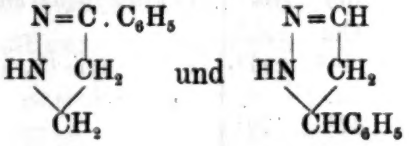
Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass (5)-Derivate die niedrigsten Schmelzpunkte und die höchsten Siedepunkte besitzen.

Das Methylpyrazol (Siedep. 204°) muss daher aus theoretischen Gründen (5)-Methylpyrazol sein, da ein (3)-Methylpyrazol krystallisirt und mit einem 5°—6° niedrigerem Siedepunkte ausgestattet zu erwarten wäre.

Es bleibt nur noch die Frage zu lösen, warum liefert Oxymethylenaceton nur ein Methylpyrazol, warum geben (1)-Phenyl-(3)- und (5)-Methylpyrazol bei der Oxydation nur dies eine Methylpyrazol, warum aber giebt Benzoylaldehyd anschei-

nend zwei Phenylpyrazole, das (3)- und (5)-Phenylpyrazol? Zweifellos liegt der Grund in der chemischen Nichtäquivalenz der Methyl- und Phenylgruppe.[1]) Im ersteren Falle ist anscheinend nur das eine Derivate existenzfähig; im anderen Falle beide; in dieser Voraussetzung wird das (5)-Methylpyrazol beim Methyliren nur ein (1)-Methylderivat liefern, nicht zwei, wie es die Oscillationsformel Knorr's verlangen müsste.[2])

Auch Folgendes spricht noch für die vorstehend vertretene Ansicht; nach der Oscillationshypothese müssten auch die (3)- und (5)-Pyrazolinderivate, z. B.

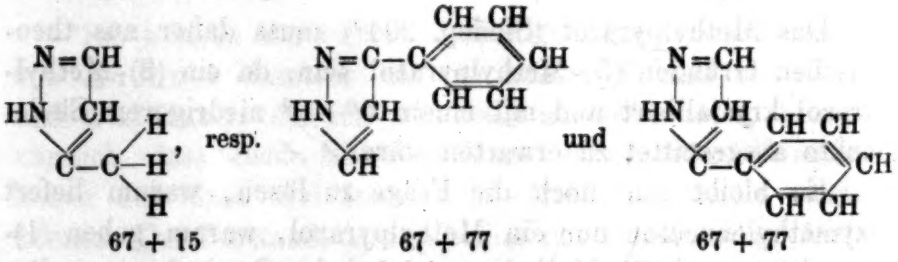


identisch sein, was nicht zulässig erscheinen kann, da ersteres aus dem unbekannten Benzoyläthylen sich bilden würde, letzteres aus Zimmtaldehyd zu erhalten ist; beides sind so grundverschiedene Substanzen, dass eine Tautomerie aus denselben erhaltender Derivate ausgeschlossen erscheinen muss.

Ich zweifle nicht daran, dass die Darstellung eines Derivates eines isomeren (3)-Methylpyrazols aus dem entsprechenden (3)-Methylpyrazolin gelingen wird, wenn die Imidogruppe von vornherein, vielleicht durch einen Säurerest substituirt ist, dass aber sehr wahrscheinlich beim Verseifen sich nur das ölige (5)-Methylpyrazol wird gewinnen lassen; andererseits wird letzteres bei der Reduction nur das (5)-Methylpyrazolin liefern, nicht seine Muttersubstanz, das (3)-Methylpyrazolin.

---

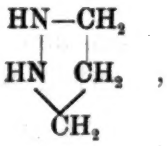
[1]) Ein Blick auf nachstehende Formelbilder zeigt dieses besser als eine lange Erörterung:



67 + 15 67 + 77 67 + 77

[2]) Inzwischen erschienene Arbeiten Knorr's sprechen hierin direct zu Gunsten meiner Auffassung (Ber. 27, 698).

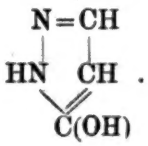
Bei den vollständig hydrirten Pyrazolderivaten, den Abkömmlingen des Pyrazolidins:



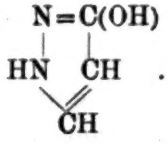
sind derartige Isomerien natürlich ausgeschlossen.

Noch ein Punkt sei hier hervorgehoben, eine Beziehung zwischen Pyrazolen und Pyrazolonen, der zufolge letztere eine Zeit lang Oxypyrazole genannt worden sind.

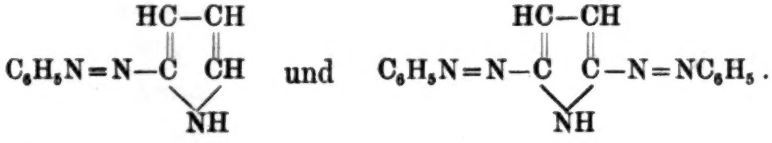
Die Pyrazolone sind, wie bereits früher erwähnt, in alkalischer Lösung (5)-Oxypyrazole:



Die Isopyrazolone sind in alkalischer Lösung Derivate des (3)-Oxypyrazols:



Erstere bilden mit Diazoverbindungen Azokörper, letztere nicht; die Pyrazole bilden keine Azokörper, während das Pyrrol sowohl Mono- als Disazokörper liefert.

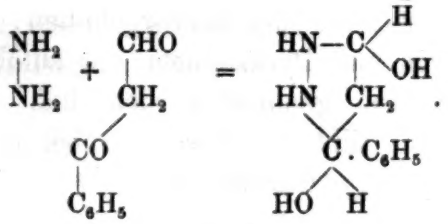


Wäre das Pyrazol als dem Pyrrol analog symmetrisch constituirt aufzufassen, so müsste es einen Azokörper liefern; da es dies nicht thut, so kann ihm nicht wohl eine symmetrische Constitution zuerkannt werden.

Pyrazole entstehen allgemein bei der Reaction von Hydrazinhydrat und primären Hydrazinen auf β-Diketone, β-Oxymethylenketone, β-Cyanide von Ketonen

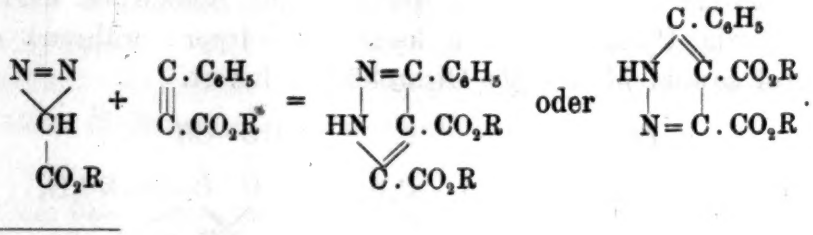
und β-Dicyanide; ferner aus aliphatischen Diazokörpern und Halogenacrylsäureestern, resp. Propriolsäureestern.

Die Reaction zwischen den Hydrazinen und β-Ketonen verläuft offenbar analog wie bei den Pyrazolonen unter intermediärer Bildung aldehydammoniakartiger Zwischenprodukte, z. B.



Ein solches Zwischenprodukt kann sowohl ein wechselndes Gemisch von 2 Isomeren oder nur eines von beiden liefern, ohne dass es gelingt, die Bedingungen festzustellen.[1])

Analog verläuft die Reaction auch bei den anderen Bildungsweisen, speciell mittelst Diazoessigestern, wo genau dieselben Verhältnisse vorliegen, indem mittelst Phenylpropiolsäureester und Diazoessigester sich sowohl (3)- als (5)-Phenylpyrazol[2]) erhalten lässt, genau wie dies mittelst Benzoylaldehyd und Hydrazinhydrat der Fall ist, z. B.:



[1]) Ber. 27, 789. Ann. Chem. 279, 253, 254.
[2]) Ber. 27, 3249.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Vierunddreissigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Amide und Anilide einbasischer Säuren;

von

F. Stohmann und Raymund Schmidt.

(Im Auszuge aus den Berichten der Kön. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, math.-phys. Classe 1895 S. 1, von dem Verfasser mitgetheilt.)

Vorliegende Arbeit schliesst sich an unsere Abhdl. XXX[1]), welche die Wärmewerthe der homologen aliphatischen Säuren zum Gegenstande hat. Nachdem dort nachgewiesen war, dass die einbasischen Säuren, von der Essigsäure $C_2H_4O_2$ bis zur Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$, eine thermisch durchaus homolog verlaufende Reihe bilden, musste es vom grössten Interesse sein, die Derivate dieser Säuren in gleicher Richtung zu untersuchen. Es war diese Studie um so mehr geboten, als Berthelot und Fogh[2]), bei ihrer Untersuchung der Amide der Essigsäure, Propion- und Benzoësäure und der Anilide der Essigsäure und Benzoësäure, für Acet- und Propionamid eine Differenz von nur 147,9 Cal. gefunden haben, während, nach Analogie des Verhaltens der Säuren, eine Differenz von etwa 156,6 Cal. zu erwarten sein würde, wenn nicht in der homologen Reihe der Amide ganz besondere Gesetzmässigkeiten obwalten. Wir haben, um hierüber zu entscheiden, die ganze Reihe der Amide und Anilide von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure und die der Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure untersucht, und kommen zu dem Resultate, dass bei den Amiden und Aniliden genau dieselben Gesetzmässigkeiten herrschen, welche in der Säurereihe von uns nachgewiesen worden sind. Die Uebereinstimmung geht in der That so weit, dass die Werthe in diesen beiden Reihen, auf Grund der für die Säurereihe gesammelten Erfahrungen, bis auf eine Genauigkeit von 1:1000

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. d. W. 1893, S. 604. Dies. Journ. [2] **49**, 99.

[2]) Ann. Chim. [6] **22**, 18.

sich vorher bestimmen lassen, sobald nur der Werth eines der Glieder der Reihen bekannt ist.

Ausserdem musste die Isomerie des Benzamides und des Formanilides uns weiteren Aufschluss gewähren über die in Abhdl. XXXIII[1]) und XXV[2]) gemachten Schlussfolgerungen, nach welchen der thermische Werth der substituirenden Radicale wesentlich verschieden ist, je nachdem das Radical bei der Substitution an ein Kohlenstoff- oder an ein Stickstoffatom gebunden wird. Es ergab sich dabei für das in die Verbindung eintretende Phenyl völlige Uebereinstimmung des Verhaltens der früher studirten Methyl- und der CH_2.COOH-Gruppe und zwar nicht allein bei der Bindung an Kohlenstoff und Stickstoff, sondern auch an Sauerstoff.

Mit dem Studium der Amide und Anilide der zweibasischen Säuren sind wir gegenwärtig beschäftigt. Dieselben werden in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Die folgende Tab. giebt eine Uebersicht der Zahlenresultate dieser Untersuchung. Bezüglich der Einzelheiten der Bestimmungen muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Uebersicht der Wärmewerthe und der Bildungswärmen bei const. Druck.

		Mol.-Gew. Grm.	Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.
Amide:				
Formamid (flüssig) . . .	CH_3NO	45	134,9	62,6
Acetamid	C_2H_5NO	59	282,7	77,8
Propionamid	C_3H_7NO	73	439,8	83,7
Norm. Butyramid . . .	C_4H_9NO	87	596,1	90,4
Iso-Butyramid	C_4H_9NO	87	596,0	90,5
Iso-Valeramid	$C_5H_{11}NO$	101	751,6	97,9
Laurinamid	$C_{12}H_{25}NO$	199	1849,7	140,8
Myristinamid	$C_{14}H_{29}NO$	227	2160,6	155,9
Palmitinamid	$C_{16}H_{33}NO$	255	2472,9	169,6
Benzamid	C_7H_7NO	121	847,8	51,7
Ammoniumformiat . . .	CH_5NO_2	63	129,5	137,0
Anilide:				
Formanilid	C_7H_7NO	121	861,4	38,1
Acetanilid	C_8H_9NO	135	1010,8	51,7
Propionanilid	$C_9H_{11}NO$	149	1168,0	57,5
Norm. Butyranilid . . .	$C_{10}H_{13}NO$	163	1324,3	64,2
Laurinanilid	$C_{18}H_{29}NO$	275	2578,4	114,1
Myristinanilid	$C_{20}H_{33}NO$	303	2891,4	127,1
Palmitinanilid	$C_{22}H_{37}NO$	331	3204,9	139,6
Benzanilid	$C_{13}H_{11}NO$	197	1576,3	25,2

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. d. W. 1894, S. 248. Dies. Journ. [2] **50,** 388.

[2]) Dies. Journ. [2] **44,** 393.

Abgeleitete Resultate.

1. Isomerie.

Bei den einbasischen gesättigten aliphatischen Säuren hat sich gezeigt (Abhdl. XXX[1]), dass die isomeren Säuren dieser Reihe in ihren Wärmewerthen wesentlich gleich sind, oder dass wenigstens die Verschiedenheiten, wenn solche vorhanden sind, die Grösse der Beobachtungsfehler nicht übersteigen. Das Gleiche gilt auch für die Amide dieser Säurereihe. Wir haben:

Normales Butyramid	596,1 Cal.
Iso-Butyramid	596,0 „

Auf die Isomerie des Benzamids und Formanilids wird später S. 66 zurückzukommen sein.

2. Homologie.

Die homologen Verbindungen zeigen, sowohl in der Reihe der Amide, wie in der der Anilide, ganz gleiches thermisches Verhalten wie die einbasischen gesättigten aliphatischen Säuren, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

		Cal.	
Amide:			
Formamid (flüssig) .	CH_3NO	134,9	147,8
Acetamid	C_2H_5NO	282,7	157,1
Propionamid . . .	C_3H_7NO	439,8	156,3
Butyramid	C_4H_9NO	596,1	155,5
Valeramid	$C_5H_{11}NO$	651,6	156,9 . 7
Laurinamid	$C_{12}H_{25}NO$	1849,7	155,5 . 2
Myristinamid . . .	$C_{14}H_{29}NO$	2160,6	156,2 . 2
Palmitinamid . . .	$C_{16}H_{33}NO$	2472,9	
Anilide:			
Formanilid	C_7H_7NO	861,4	149,4
Acetanilid	C_8H_9NO	1010,8	157,2
Propionanilid . . .	$C_9H_{11}NO$	1168,0	156,3
Butyranilid	$C_{10}H_{13}NO$	1324,3	156,8 . 8
Laurinanilid . . .	$C_{18}H_{29}NO$	2578,4	156,5 . 2
Myristinanilid . . .	$C_{20}H_{33}NO$	2891,4	155,3 . 2
Palmitinanilid . . .	$C_{22}H_{37}NO$	3204,9	

Ebenso wie bei den Säuren, so verhält sich auch hier in beiden Reihen das erste Glied weit abweichend von den übrigen. Beim Formamid ist zu berücksichtigen, dass dasselbe nur im

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. d. W. 1893, 626. Dies. Journ. [2] **49**, 99.

flüssigen Zustande bekannt ist, während alle übrigen Verbindungen fest sind. Würde man die Schmelzwärme desselben in Abzug bringen, so würde unzweifelhaft die kleine Verschiedenheit von 147,8 und 149,4, welche einerseits zwischen Formamid und Acetamid und andererseits zwischen Formanilid und Acetanilid besteht, völlig zum Verschwinden kommen, da die Schmelzwärme des Formamids 2 Cal. nicht übersteigen kann. In der Säurereihe hatte sich, von der festen Essigsäure bis zur Behensäure, für jedes einzelne Glied derselben ein Zuwachs von 156,6 Cal. ergeben (Abhdlg. XXX). Nimmt man diese Zahl auch für die Reihe der Amide und Anilide als maassgebend an, so berechnen sich für die hier in Betracht kommenden Verbindungen folgende Werthe:

	Berechn. Cal.	Gefunden Cal.	Berechn. =100
Amide:			
Acetamid	—	282,7	—
Propionamid . . .	439,3	439,8	100,11
Butyramid	595,9	596,1	100,03
Valeramid	752,5	751,6	99,88
Laurinamid . . .	1848,7	1849,7	100,05
Myristinamid . . .	2160,9	2160,6	99,94
Palmitinamid . . .	2475,1	2472,9	99,91
Anilide:			
Acetanilid	—	1010,8	—
Propionanilid . . .	1167,4	1168,0	100,05
Butyranilid . . .	1324,0	1324,3	100,02
Valeranilid . . .	1480,6	—	—
Laurinanilid . . .	2576,8	2578,4	100,06
Myristinanilid . .	2890,0	2891,4	100,05
Palmitinanilid . .	3203,2	3204,9	100,05

Im Mittel verhalten sich die berechneten zu den gefundenen Werthen wie 100:100,014. Die grössten Abweichungen betragen nach der einen Seite 99,88 und nach der anderen Seite 100,06, sie fallen in die Grösse der vorkommenden Beobachtungsfehler.

Der Durchschnittswerth von 156,6 Cal. hat daher hier die gleiche Berechtigung wie in der Säurereihe.

Vergleicht man in der Säurereihe die Werthe für feste Essigsäure und feste Propionsäure, so ergiebt sich hier die Differenz von 157,3 Cal. Ganz analoge Differenzen zeigen die entsprechenden Amide (157,1 Cal.) und Anilide (157,2 Cal.).

Solange diese Differenz nur in der Säurereihe bekannt war, musste dieselbe unbeachtet bleiben, da sie nicht weit aus dem Bereiche der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegt. Da sie sich aber in ganz gleicher Weise in zwei anderen Reihen wiederfindet, so kann die Richtigkeit derselben kaum noch angezweifelt werden und man muss zu dem Schlusse kommen, dass nicht allein das erste, sondern auch das zweite Glied der homologen Reihe gewisse Unregelmässigkeiten zeige und ein ganz gleichmässiges Ansteigen erst bei den höheren Gliedern erfolge. Zu ganz gleichem Resultate ist Eijkman[1]) in Bezug auf das Refractionsvermögen in den homologen Reihen der Amide, Ketone, Paraffine, Alkohole und Säuren gekommen. Ganz gleiche Verhältnisse wies auch Perkin[2]) für die magnetische Circular-Polarisation, Walker[3]) für die Siedepunkte nach. Es ist damit eine neue Uebereinstimmung zwischen dem durch die Verbrennungswärme gemessenen Energiegehalte und den physikalischen Eigenschaften der organischen Substanzen gewonnen.

In der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe, sowie in der Reihe der Alkohole sind ähnliche Differenzen der ersten Glieder bislang nicht erkannt.

Methanreihe nach Jul. Thomsen[4]):	Cal.		nach Berthelot[5]):	Cal.	
Methan	211,9	158,5		213,5	158,8
Aethan	370,4	158,8		372,3	156,1
Propan	529,2	158,0		528,4	
Trimethylmethan	687,2			—	

Alkoholreihe:	Cal.	
Methylalkohol (Stohmann[6])	170,6	155,1
Aethylalkohol (Berthelot[7])	325,7	154,6
Propylalkohol (Longuinine[8])	480,3	156,4
Isobutylalkohol (Longuinine[9])	636,7	

[1]) Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas **12**, 157.
[2]) Dies. Journ. [2] **32**, 587.
[3]) Ber. **28**, Ref. 1.
[4]) Thermochem. Unters. **4**, 221.
[5]) Ann. Chim. [6] **30**, 547.
[6]) Dies. Journ. [2] **40**, 343.
[7]) Ann. Chim. [6] **27**, 312. [8]) Das. [5] **21**, 140. [9]) Das. S. 141.

Die Methane und Alkohole unterscheiden sich daher in dieser Beziehung wesentlich von den Säuren, den Amiden und Aniliden. Während die Ameisensäure, deren Amid und Anilid angenähert um 147 Cal. tiefer liegen als die Essigsäure und deren Derivate, so sind die Methane und Alkohole schon in den ersten Gliedern als thermisch homolog zu bezeichnen.

3. Beziehungen der Amide und Anilide.

Die Anilide unterscheiden sich von den Amiden dadurch, dass in ihnen die Phenylgruppe C_6H_5 an Stelle eines Wasserstoffatoms der NH_2-Gruppe getreten ist. Die hierdurch hervorgebrachte Wärmetönung findet durch folgende Vergleiche ihren Zahlenausdruck:

	Cal.	
Formamid (flüssig)	134,9	726,5
Formanilid (fest)	861,4	
Acetamid	282,7	728,1
Acetanilid	1010,8	
Propionamid	439,8	728,2
Propionanilid	1168,0	
Butyramid	596,1	728,2
Butyranilid	1324,3	
Valeramid	751,6	729,0
Valeranilid	1480,6	
Laurinamid	1849,7	728,7
Laurinanilid	2578,4	
Myristinamid	2160,6	730,8
Myristinanilid	2891,4	
Palmitinamid	2472,9	732,0
Palmitinanilid	3204,9	
Benzamid	847,8	728,5
Benzanilid	1576,3	

Sehen wir von dem ersten Beispiele ab, da das flüssige Formamid sich nicht streng mit dem festen Formanilid vergleichen lässt, so ist der Uebergang der Amide in Anilide durchschnittlich mit einem Wärmezuwachse von 729,3 Cal. verbunden, wobei das Maximum von 8 Beobachtungen 732,0 Cal., das Minimum 728,1 Cal. beträgt.

4. Bildung der Anilide aus den Amiden und Benzol.

Die Bildung der Anilide kann durch Vereinigung von je 1 Mol. der Amide mit 1 Mol. Benzol unter Austritt von 1 Mol. Wasserstoff gedacht werden, wobei je 1 At. des Wasserstoffmoleküles aus der NH_2-Gruppe, das andere Atom aus dem Benzolkerne austritt und beide sich zu einem Wasserstoffmoleküle vereinen.

Gehen wir vom festen Acetamid und festen Benzol aus, so haben wir:

Acetamid	282,7 Cal.
Benzol	777,3 „
	1060,0 Cal.
Acetanilid	1010,8 „
	−49,2 Cal.

Der Wärmewerth des Endproduktes liegt daher um 49,2 Cal. tiefer als der der reagirenden Stoffe. Die bei sämmtlichen untersuchten Gliedern sich ergebenden Werthe sind folgende:

Acetanilid	−49,2 Cal.
Propionanilid	−49,1 „
Butyranilid	−49,1 „
Valeranilid	−48,3 „
Laurinanilid	−48,6 „
Myristinanilid	−46,5 „
Palmitinanilid	−45,3 „
Benzanilid	−48,8 „

In Abhndl. XXXI [1]) hatten wir Gelegenheit, bei der Bildung der Di- und Triglycolaminsäure aus Glycolaminsäure und Essigsäure einen ganz analogen Process zu studiren. Derselbe verläuft ebenso wie hier: unter Austritt von 1 Mol. Wasserstoff, von dem 1 At. an Stickstoff, das andere an Kohlenstoff gebunden war. Die Differenz der Wärmewerthe der Endprodukte im Vergleiche zu den Ausgangsmaterialien betrug dort im Mittel −44,0 Cal., während die mittlere Differenz hier −48,1 Cal. beträgt. Unter Berücksichtigung des Energiegehaltes des austretenden gasigen Wasserstoffs, während alle übrigen Körper fest sind, ergeben sich folgende Bildungsgleichungen:

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. d. W. 1894, S. 49. Dies. Journ. [2] 49, 483

$$C_2H_5NO + C_6H_6 = C_8H_9NO + H_2 - 19{,}8$$
$$C_3H_7NO + C_6H_6 = C_9H_{11}NO + H_2 - 19{,}1$$
$$C_4H_9NO + C_6H_6 = C_{10}H_{13}NO + H_2 - 19{,}1$$
$$C_5H_{11}NO + C_6H_6 = C_{11}H_{15}NO + H_2 - 20{,}7$$
$$C_{12}H_{25}NO + C_6H_6 = C_{18}H_{29}NO + H_2 - 20{,}4$$
$$C_{14}H_{29}NO + C_6H_6 = C_{20}H_{33}NO + H_2 - 22{,}5$$
$$C_{16}H_{33}NO + C_6H_6 = C_{22}H_{37}NO + H_2 - 23{,}7$$
$$C_7H_7NO + C_6H_6 = C_{13}H_{11}NO + H_2 - 20{,}2.$$

Das Anfangssystem enthält daher um durchschnittlich 20,7 Cal. weniger Energie als das Endsystem. Bei den Glycolaminsäuren betrug diese Differenz im Mittel 25,0 Cal.

5. Isomerie des Formanilids und Benzamids.

Formanilid und Benzamid, beide von gleicher Zusammensetzung, zeigen sehr verschiedene Wärmewerthe:

	Cal.	
Formanilid	861,4	13,6 Cal.
Benzamid	847,8	

Es finden hier die gleichen Verschiedenheiten statt, wie schon früher bei anderen gleich zusammengesetzten Verbindungen beobachtet:

Sarkosin	401,2	13,5 Cal.
Alanin	387,7	
Diglycolaminsäure	396,3	11,1 Cal.
Asparaginsäure	385,2	

Die Ursachen dieser Verschiedenheiten sind überall dieselben. Im Formanilid ist die Phenylgruppe, im Sarkosin die Methylgruppe, in der Diglycolaminsäure ist die $CH_2.COOH$-Gruppe an ein *Stickstoffatom* gebunden, während im Benzamid, im Alanin, in der Asparaginsäure die gleichen Gruppen an ein *Kohlenstoffatom* gelagert sind.

6. Thermischer Werth des Phenyls bei der Bindung an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

a) Bindung an Kohlenstoff.

Formanilid geht in Benzanilid über, indem der Wasserstoff des Formyls durch Phenyl ersetzt wird. Auf gleiche Weise wird Ameisensäure in Benzoësäure verwandelt. Benzol

geht in Diphenyl über, indem ein Benzolwasserstoff durch Phenyl ersetzt wird.

Diesem entsprechen folgende thermische Reactionen:

	Cal.	
Formanilid	861,4	714,9 Cal.
Benzanilid	1576,3	
Ameisensäure (fest) . . .	59,0	712,7 Cal.
Benzoësäure	771,7	
Benzol (fest)	777,3	717,0 Cal.
Diphenyl	1494,3	

Hiernach wird der Wärmewerth einer Verbindung, wenn C_6H_5 unter Ersatz eines Wasserstoffatomes sich an ein Kohlenstoffatom lagert, um durchschnittlich 714,9 Cal. erhöht.

Jedoch muss bemerkt werden, dass von dieser Regel zahlreiche Ausnahmen existiren, worauf bei späterer Gelegenheit zurückzukommen sein wird. Doch mag bereits hier erwähnt werden, dass diese Ausnahmen nie einen so hohen Werth erreichen, um dem für die Stickstoffbindung gefundenen Werthe gleich zu kommen.

b) Bindung an Stickstoff.

Die hier maassgebenden Verhältnisse ergeben sich aus dem oben (S. 64) gezogenen Vergleiche der Amide und Anilide, welche, für den Eintritt der in Stickstoffbindung tretenden Phenylgruppe, einen Zuwachs von durchschnittlich 729,3 Cal. ergaben.

c) Bindung an Sauerstoff.

	Cal.	
Methylalkohol	170,6	734,9
Anisol	905,5	
Aethylalkohol	325,7	731,5
Phenetol	1057,2	
Propylalkohol	480,3	733,1
Phenylpropyläther . . .	1213,4	
Benzoësäure	771,7	733,5
Benzoësäure-Phenyläther .	1505,2	
Glycolsäure	166,7	736,3
Phenoxylessigsäure . . .	903,0	

Im Durchschnitt beträgt daher hier die Wärmetönung 733,9 Cal.

Stellen wir die Werthe für die Phenylgruppe zusammen

und vergleichen wir dieselben mit den in Abhdlg. XXXIII[1]) für die Methyl- und die CH_2.COOH-Gruppe gefundenen Werthen:

	C_6H_5	CH_3	CH_2.COOH
An C . . .	714,9	156,6	150,9
An N . . .	729,3	166,6	162,7
An O . . .	733,9	171,7	170,8

so ergeben sich überall gleiche Beziehungen: das gleiche Radical erhöht den Energiegehalt der Verbindung, in welche es eintritt, in sehr ungleichem Maasse, je nachdem es sich an ein Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatom anlagert.

7. Bildung des Ammoniumformiates und der Amide.

Ammoniak vereint sich unmittelbar mit Ameisensäure zu ameisensaurem Ammonium, wobei es unter erheblichem Wärmeverlust seine chemische Energie abgiebt und in den festen Zustand übergeht. Durch Vergleichung des Wärmewerthes der Ameisensäure und des Ammoniumformiates, beide im festen Zustande, erhalten wir daher den Werth des hypothetisch festen, neutralen Ammoniaks, so wie es in den Ammoniumsalzen enthalten ist:

	Cal.
Ammoniumformiat	129,5
Ameisensäure (fest)	59,0
Hypothetisch festes, neutrales Ammoniak	70,5

Auf ganz anderem Wege haben wir früher (Abhdl. XXXI[2]) den Wärmewerth derselben Verbindung zu 71,9 Cal. ermittelt. Leider ist das Ammoniumformiat das einzige Ammoniumsalz der aliphatischen Säuren, welches in fester, wasserfreier Form darzustellen ist, da alle übrigen nur als höchst hygroskopische, nicht für die Untersuchung geeignete Massen zu erhalten sind.

Die Amide bilden sich aus den Ammoniumsalzen unter Abspaltung der Elemente von 1 Mol. Wasser. Nach Analogie gleicher Vorgänge ist dabei eine Aufspeicherung von Energie zu erwarten. Wie weit dieses zutrifft, ergiebt sich aus folgenden Zahlen:

	Cal.
Ammoniumformiat (fest)	129,5
Formamid (flüssig)	134,9
	+5,4.

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. d. W. 1894, 248. Dies. Journ. [2] **50**, 398.
[2]) Ber. k0n. sächs. Ges. d. W. 1894, 52. Dies. Journ. [2] **49**, 484.

Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Formamid nur flüssig existirt und daher einen strengen Vergleich mit dem Ammoniumformiat nicht zulässt. Man möge aber die Schmelzwärme, innerhalb vernünftiger Grenzen, so hoch annehmen wie man wolle, so kann sie den Werth von 2 Cal. nicht übersteigen. Es bleibt daher die Bildung des Formamids immer ein endothermer Process.

Unter Annahme des oben für das hypothetisch feste Ammoniak mit einem Wärmewerthe von 70,5 Cal., resp. 71,9 Cal. und der Energieaufspeicherung von 5,4 Cal. lässt sich daher vorhersagen, dass die Amide um 75,9 Cal. bis 77,3 Cal. höher liegen werden als die zugehörigen Säuren, wie durch folgende Zahlenreihe bewiesen wird:

	Cal.	
Ameisensäure (flüssig) . .	61,7	73,2
Formamid (flüssig) . . .	134,9	
Essigsäure (fest)	206,7	76,0
Acetamid (fest)	282,7	
Propionsäure	364,0	75,8
Propionamid	439,8	
Buttersäure	520,4	75,7
Butyramid	596,1	
Valeriansäure	677,2	74,4
Valeramid	751,6	
Laurinsäure	1771,8	77,9
Laurinamid	1849,7	
Myristinsäure	2085,9	74,7
Myristinamid	2160,6	
Palmitinsäure	2398,4	74,5
Palmitinamid	2472,9	
Benzoësäure	771,7	76,1
Benzamid	847,8	

Im Mittel der neun Bestimmungen liegt daher der Wärmewerth der Amide um 75,9 Cal. höher als der der zugehörigen Säuren. In einer früheren Arbeit (Abhdl. XXV[1]) hatten wir auf Grund unserer Untersuchung des Asparagins und der von Berthelot und Fogh ermittelten Werthe des Acet-, Propion- und Benzamids den mittleren Werth dieser Reaction zu 78,6 Cal. berechnet.

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 395.

Geht man bei der Bildung der Amide von gasförmigem Ammoniak mit dem Wärmewerthe von 90,6 Cal. und den Werthen der Säuren wie oben aus, so wird der Process ein stark exothermer, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$C\ H_2\ O_2 + NH_3 = C\ H_3\ NO + H_2O + 17{,}4$$
$$C_2\ H_4\ O_2 + NH_3 = C_2\ H_5\ NO + H_2O + 14{,}6$$
$$C_3\ H_6\ O_2 + NH_3 = C_3\ H_7\ NO + H_2O + 14{,}8$$
$$C_4\ H_8\ O_2 + NH_3 = C_4\ H_9\ NO + H_2O + 14{,}9$$
$$C_5\ H_{10}O_2 + NH_3 = C_5\ H_{11}NO + H_2O + 16{,}2$$
$$C_{12}H_{24}O_2 + NH_3 = C_{12}H_{25}NO + H_2O + 12{,}7$$
$$C_{14}H_{28}O_2 + NH_3 = C_{14}H_{29}NO + H_2O + 15{,}9$$
$$C_{16}H_{32}O_2 + NH_3 = C_{16}H_{33}NO + H_2O + 16{,}1$$
$$C_7\ H_6\ O_2 + NH_3 = C_7\ H_7\ NO + H_2O + 14{,}5$$

Die hier sich geltend machende Wärmeentwicklung setzt sich aber aus drei verschiedenen Wirkungen zusammen. Sie beruht darauf, dass bei diesem Processe das Ammoniak seine Gasform und seine chemische Energie verliert, dagegen das zuerst entstehende Ammoniumsalz unter Aufspeicherung von Energie in Amid übergeht. Unter Berücksichtigung dieser drei Factoren würde der Process wie oben endotherm verlaufen.

8. Bildung der Anilide.

Vergleichen wir die Wärmewerthe der Anilide mit denen der Säuren, ebenso wie es S. 69 bei den Amiden geschehen ist, so ergeben sich folgende Beziehungen:

Ameisensäure (fest) . . .	59,0	802,4
Formanilid (fest)	861,4	
Essigsäure	206,7	804,1
Acetanilid	1010,8	
Propionsäure	364,0	804,0
Propionanilid	1168,0	
Buttersäure	520,4	803,9
Butyranilid	1324,3	
Valeriansäure	677,2	803,4
Valeranilid	1480,6	
Laurinsäure	1771,8	806,6
Laurinanilid	2578,4	
Myristinsäure	2085,7	805,5
Myristinanilid	2891,4	
Palmitinsäure	2398,4	806,5
Palmitinanilid	3204,9	
Benzoëzäure	771,7	804,6
Benzanilid	1576,3	

Im Durchschnitt wird daher der Wärmewert der Säuren durch den Uebergang in Anilide um 804,6 Cal. erhöht, wobei die äussersten Abweichungen +2,2 Cal. und −2,2 Cal. betragen.

Zur Berechnung der Bildungswärme der Anilide aus den Säuren und Anilin ist der Wärmewerth des flüssigen Anilins zu verwenden. Derselbe beträgt nach unseren Bestimmungen, über deren Einzelheiten bei der Besprechung der Anilide der zweibasischen Säuren berichtet werden wird, 810,6 Cal.

Führt man die Rechnung durch, so ergeben sich folgende Bildungswärmen:

$$C\ H_2\ O_2 + C_6H_7N = C_7\ H_7\ NO + H_2O + 8{,}2\ \text{Cal.}$$
$$C_2\ H_4\ O_2 + C_6H_7N = C_8\ H_9\ NO + H_2O + 6{,}5\ \text{„}$$
$$C_3\ H_6\ O_2 + C_6H_7N = C_9\ H_{11}NO + H_2O + 6{,}6\ \text{„}$$
$$C_4\ H_8\ O_2 + C_6H_7N = C_{10}H_{13}NO + H_2O + 6{,}7\ \text{„}$$
$$C_5\ H_{10}O_2 + C_6H_7N = C_{11}H_{15}NO + H_2O + 7{,}2\ \text{„}$$
$$C_{12}H_{24}O_2 + C_6H_7N = C_{18}H_{29}NO + H_2O + 4{,}0\ \text{„}$$
$$C_{14}H_{28}O_2 + C_6H_7N = C_{20}H_{33}NO + H_2O + 5{,}1\ \text{„}$$
$$C_{16}H_{32}O_2 + C_6H_7N = C_{22}H_{37}NO + H_2O + 4{,}1\ \text{„}$$
$$C_7\ H_6\ O_2 + C_6H_7N = C_{13}H_{11}NO + H_2O + 6{,}0\ \text{„}$$

Die mittlere Bildungswärme beträgt +6,0 Cal. Sie ist daher wie die der Amide aus gasigem Ammoniak und Säuren exotherm. Während die der Amide aber im Durchschnitt 15,2 Cal. beträgt, liegt sie bei den Aniliden um 9,2 Cal. niedriger. Es erklärt sich dieses vollkommen aus der geringeren chemischen Energie des Anilins gegenüber dem Ammoniak (vergl. Berthelot).[1]) Nach Jul. Thomsen[2]) liegt die Neutralisationswärme des Anilins um 9,7 Cal. tiefer als die des Ammoniaks. Dazu kommt noch, dass bei der Bildung der Amide das Ammoniak im gasigen Zustande genommen ist, wofür, um es mit flüssigem Anilin vergleichen zu können, noch die Dampfwärme in Abzug zu bringen sein würde. Diese beträgt nach Strombeck[3]) 5,4 Cal. Ob unter Berücksichtigung dieses Umstandes die Bildungswärme der Anilide aus Anilinsalzen endotherm wird, darüber werden weitere Untersuchungen entscheiden. Dagegen spricht das Verhalten des Anilinformiates, welches, nach Tobias[4]), schon in der Kälte freiwillig in das Anilid übergeht.

---

[1]) Ann. Chim. [6] 21, 355.
[2]) Therm.-chem. Unters. 1, 408.
[3]) Beiblätter Phys. 15, 504.
[4]) Ber. 15, 2867.

Ueber die Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsderivate des Benzols;

von

W. Vaubel.

Vorliegende Arbeit ist einer grösseren Reihe von Untersuchungen über die Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen entnommen. Sie wurde mit der Absicht ausgeführt, den fördernden oder hindernden Einfluss einzelner Substituenten auf die Wasserlöslichkeit verschiedener Substanzen und hier besonders der Benzolderivate festzustellen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt, und zwar finden sich darin eigene Beobachtungen sowie in der Literatur verstreute Angaben. Die Bestimmung der Wasserlöslichkeit der betreffenden Körper geschah entweder durch Zurückwiegen des ungelösten Theils einer abgewogenen Menge oder durch Verdampfen des Wassers und Zurückwiegen oder durch Titration mit entsprechenden Normallösungen, häufig auch durch zwei der Methoden zugleich. Nicht unbemerkt möchte ich lassen, dass die in Betreff der Brom- und Jodbenzoësäuren, sowie der Toluylsäuren gemachten Angaben einer Arbeit von Th. Paul[1]) entnommen worden sind.

In 100 Gew.-Thln. der Lösung sind enthalten:

bei	Gew.-Thle.		Schmelzpunkt	Spec.-Gew. der Lösung
20°	3,4	Anilin	fl.	1,0008
20°	1,6	o-Toluidin	„	1,0002
20°	—	m-Toluidin	„	—
20°	0,65	p-Toluidin	45°	1,0000
20°	—	o-Phenylendiamin	102°	—
20°	23,8	m-Phenylendiamin	63°	1,0317
20°	3,7	p-Phenylendiamin	147°	1,0088
20°	6,1	Phenol	40°—41°	1,0057
20°	2,45	o-Kresol	31°	1,0000
20°	2,18	m-Kresol	fl.	1,0007
20°	1,94	p-Kresol	35°	1,0000

[1]) Zeitschr. phys. Ch. **14**, 105—123.

bei	Gew.-Thle.		Schmelzpunkt	Spec.-Gew. der Lösung
20°	31,1	Brenzkatechin	104°	1,0918
20°	63,7	Resorcin	110°	1,1335
20°	6,7	Hydrochinon	169°	1,0120
0°	1,7	o-Amidophenol	170°	—
20°	2,6	m-Amidophenol	120°	1,0043
0°	1,1	p-Amidophenol	184°	—
—	—	o-Nitranilin	71°	—
20°	0,167	m-Nitranilin	109°	—
20°	0,08	p-Nitranilin	147°	1,0000
20°	0,208	o-Nitrophenol	44°	1,0002
20°	2,14	m-Nitrophenol	96°	—
20°	1,32	p-Nitrophenol	114°	1,0044
20°	0,04	Benzidin	125°	1,0000
20°	0,015	o-Tolidin	120°	1,0000
25°	0,3	Benzoësäure	121°	—
25°	0,185	o-Brombenzoësäure	148°	—
25°	0,040	m-Brombenzoësäure	155°	—
25°	0,006	p-Brombenzoësäure	251°	—
25°	0,095	o-Jodbenzoësäure	156°	—
25°	0,012	m-Jodbenzoësäure	186°	—
25°	—	p-Jodbenzoësäure	265°	—
25°	0,738	o-Nitrobenzoësäure	147°	—
25°	0,341	m-Nitrobenzoësäure	141°	—
25°	0,028	p-Nitrobenzoësäure	240°	—
25°	0,118	o-Methylbenzoësäure	102°	—
25°	0,098	m-Methylbenzoësäure	110°	—
25°	0,035	p-Methylbenzoësäure	180°	—
15°	0,225	o-Oxybenzoësäure	155°–156°	—
18°	0,924	m-Oxybenzoësäure	200°	—
15°	0,794	p-Oxybenzoësäure	210°	—
14°	0,54	o-Phtalsäure	213°	—
25°	0,013	m-Phtalsäure	über 300°	—
—	fast unlösl.	p-Phtalsäure	—	—
7°	1,060	o-Amidobenzolsulfosäure . . .	—	—
7°	1,276	m-Amidobenzolsulfosäure . .	—	—
6°	0,592	p-Amidobenzolsulfosäure . .	—	—

Mit Recht darf wohl angenommen werden, dass m-Toluidin, o-Phenylendiamin, o-Nitranilin und p-Jodbenzoësäure sich bezüglich der Wasserlöslichkeit in gleicher Weise verhalten wie m-Kresol, Brenzkatechin, o-Nitrophenol und p-Brombenzoë-

säure. Alsdann lassen sich folgende Ergebnisse aus der Tabelle ableiten.

Die Wasserlöslichkeit obiger Körper beruht auf dem Vorhandensein der Amido-, Hydroxyl- und Carboxylgruppen. Die „lösende Kraft" derselben wird vermindert durch ausserdem vorhandene Substituenten, wie Methyl, Brom, Jod und die Nitrogruppe. Die Methylgruppe wirkt vermindernd auf die Wasserlöslichkeit am meisten in der Para-, am wenigsten in der Orthostellung, ebenso verhält sich die Nitrogruppe sowie Brom und Jod bei den substituirten Benzoësäuren. Dagegen übt die Nitrogruppe bei den Amido- und Hydroxylderivaten den am meisten vermindernden Einfluss in der Ortho-, den geringsten in der Metastellung aus.

Bei den Derivaten mit gleichen Substituenten zeigt der Metakörper die grösste Löslichkeit, die Paraverbindung die geringste. In welcher Weise diese Erscheinung für die Benzolconfiguration verwerthbar ist. habe ich an anderer Stelle gezeigt. Aus den übrigen Angaben lassen sich vorerst keine allgemeineren Schlüsse ziehen.

Wie die folgenden Zahlen beweisen, wird die Löslichkeit des Anilins durch Einführung einer oder mehrerer Alkylgruppen vermindert. In 100 Gewichtstheilen der Lösung sind enthalten:

bei 20°	3,4	Gew.-Thle.	Anilin,
„ 20°	0,38	„	Monoäthylanilin,
„ 20°	0,08	„	Dimethylanilin.

Die Wasserlöslichkeit nimmt mithin, wie auch zu erwarten war, bei Einführung von zwei Alkylgruppen stärker ab als bei einer. Bemerken möchte ich noch, dass sich Monoäthylanilin und Dimethylanilin verhältnissmässig gut mit Normal-Salzsäure unter Verwendung von Congopapier titriren lassen. Dagegen ist das Diäthylanilin auf diese Weise nicht titrirbar, indem dessen Basicität so gering ist, dass schon eine zu seiner Ueberführung in das salzsaure Salz durchaus unzureichende Menge von Chlorwasserstoffsäure Bläuung des Congopapiers hervorruft. Ich hoffe, auf diese Erscheinung an anderer Stelle demnächst zurückkommen zu können.

Wie uns die erste Tabelle zeigt, entspricht die von

Carnelley und A. Thomson[1]) aufgestellte Regel, „dass für eine Gruppe isomerer organischer Verbindungen die Reihe der Löslichkeiten gleichzeitig die Reihe der Schmelzpunkte, d. h. der leichtest schmelzbare Stoff auch am löslichsten sei", nicht ganz den thatsächlichen Verhältnissen. Vielmehr finden sich eine ganze Reihe von Ausnahmen, nämlich bei den Kresolen, Nitrophenolen, Nitro- und Oxybenzoësäuren und wahrscheinlich auch dementsprechend bei den Toluidinen und Nitranilinen. Einer bestimmten Regel scheinen diese Ausnahmen nicht zu folgen.

Interessant ist noch ein Vergleich zwischen den specifischen Gewichten folgender wässriger Lösungen.

3,4 Grm. Anilin in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0008
3,4 Grm. Phenol in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0035
2,24 Grm. Phenol in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0018
2,6 Grm. Resorcin in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0050
2,6 Grm. m-Amidophenol in 100 Ccm. H_2O bei 20° . .	1,0043
6,7 Grm. Hydrochinon in 100 Ccm. H_2O bei 20° . . .	1,0120
6,7 Grm. Resorcin in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0121
34,0 Grm. Brenzkatechin in 100 Ccm. H_2O bei 20° . .	1,0918
34,0 Grm. Resorcin in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0638
3,7 Grm. m-Phenylendiamin in 100 Ccm. H_2O bei 20° .	1,0038
3,7 Grm. p-Phenylendiamin in 100 Ccm. H_2O bei 20° .	1,0040

Dem Verhalten des Ammoniaks entsprechend bedarf die Amidogruppe des Anilins einen grösseren Raum als das Hydroxyl des Phenols. Auffallend ist, dass die der Phenollösung gleichwerthigen Lösungen von Resorcin und m-Amidophenol ein höheres specifisches Gewicht zeigen als erstere. Von den Dioxybenzolen scheint das Orthoderivat die grösste Contraction hervorgerufen, während die specifischen Gewichte der übrigen nahezu gleich sind. Die letztere Erscheinung zeigt sich auch bei den Phenylendiaminen.

Eine eingehendere Betrachtung dieser Verhältnisse soll später erfolgen.

[1]) Chem. Soc. 1888, 782.

Bemerkung zu der Abhandlung von Fileti und Ponzio „Umwandlung der Ketone in α-Diketone“;

von

L. Claisen.

Das letzte Heft dieses Journals[1]) bringt eine interessante Arbeit von Fileti und Ponzio, worin gezeigt wird, dass Ketone von der Formel $CH_3—CO—CH_2—R$ durch Salpetersäure, bez. salpetrige Säure in α-Diketone, $CH_3—CO—CO—R$, verwandelt werden. Fileti und Ponzio schliessen daraus[2]), dass die Isonitrosoketone, welche Manasse und ich[3]) aus den Ketonen $CH_3—CO—CH_2—R$ vermittelst Amylnitrit dargestellt haben, die Formel $CH_3—CO—C(NOH)—R$ und nicht die früher von uns befürwortete Formel $CH(NOH)—CO—CH_2—R$ besitzen.

Die Richtigkeit dieses aus sorgfältigen Versuchen gezogenen Schlusses erkenne ich ohne Weiteres an; Einspruch muss ich aber dagegen erheben, dass die genannten Autoren meine frühere Ansicht als eine definitive hinstellen und von einer bestimmten Regel sprechen, welche ich hinsichtlich der grösseren Reactionsfähigkeit der Methylgruppe in den Ketonen ausgesprochen haben soll. In der ersten Mittheilung ist nur gesagt, dass die von Manasse und mir dargestellten Isonitrosoketone wahrscheinlich die ihnen beigelegte Constitution besitzen. Noch skeptischer habe ich mich später, vor anderthalb Jahren, über die Sache geäussert[4]): „Der Verlauf der Condensationen der Säureäther mit Ketonen von der allgemeinen Formel $CH_3—CO—CH_2—R$ bedarf in diesem Punkte“ — es handelt sich um den Ort, wo das Säureradical eintritt — „einer nochmaligen eingehenden Untersuchung; ebenso muss von den aus solchen Ketonen mittelst salpetriger Säure oder Amylnitrit dargestellten Isonitrosoketonen noch genauer festgestellt werden, ob sie die

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 498.

[2]) Wie früher schon Gabriel u. Posner, Ber. **27**, 1040.

[3]) Ber. **22**, 526.

[4]) Ann. Chem. **278**, 172; man vergl. auch die spätere Bemerkung in den Ber. **27**, 1354.

Formel $CH(NOH)-CO-CH_2-R$ oder $CH_3-CO-C(NOH)-R$ besitzen."

Meine frühere Ansicht stützte sich hauptsächlich auf den von Ehrhardt und mir[1]) erbrachten Nachweis, dass die Ketone von der mehrfach erwähnten Constitution mit Essigäther Diketone

$$(CH_3-CO)CH_2-CO-CH_2-R$$

und nicht die isomeren Verbindungen

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-(CO-CH_3)$$

liefern. Da die Sache theoretisch nicht ganz unwichtig ist, habe ich diese Untersuchung wiederholt und das frühere Resultat vollkommen bestätigt gefunden. Amylnitrit und Essigäther verhalten sich also gegen Ketone $CH_3-CO-CH_2-R$ sonderbarer Weise ganz verschieden; der Salpetrigsäurerest tritt in die Methylengruppe, der Acetylrest in die Methylgruppe des betreffenden Ketons ein. Zweifelhaft bleibt die Wirkungsweise des Ameisenäthers; ich hoffe später auf diese Frage zurückzukommen und entscheiden zu können, ob die durch ihn erzeugten Oxymethylenketone der Formel $CH(CH.OH)-CO-CH_2-R$ oder $CH_3-CO-C(CH.OH)-R$ entsprechen; in den bisherigen Mittheilungen hatte ich der ersteren Formulirung den Vorzug gegeben.

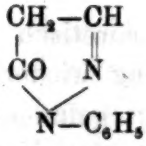
[1]) Ber. 22, 1016.

Erwiderung auf die Abhandlung von R. von Rothenburg „Zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone“;

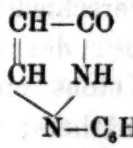
von

L. Claisen.

Durch eine gemeinschaftlich mit E. Haase ausgeführte Untersuchung[1]) habe ich gezeigt, dass dem Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° die Formel



und dem bei 154° schmelzenden Isomeren die Formel



zukommt. Gegen meine Ausführungen wendet sich in diesem Journal[2]) nun von Rothenburg unter Wiederholung seiner früheren Ansicht, dass die Formeln für die beiden Körper zu vertauschen seien.

Eine weitere Discussion mit von Rothenburg über diesen Gegenstand halte ich für zwecklos, weil er erklärt, auf keine gegnerische Publication mehr antworten zu wollen, welche sich „der alten, überhaupt von ihm als unbrauchbar bewiesenen Pyrazolonnomenclatur“ bedient.[3]) Also nicht an ihn, sondern an die übrigen für die Pyrazolonfrage sich interessirenden

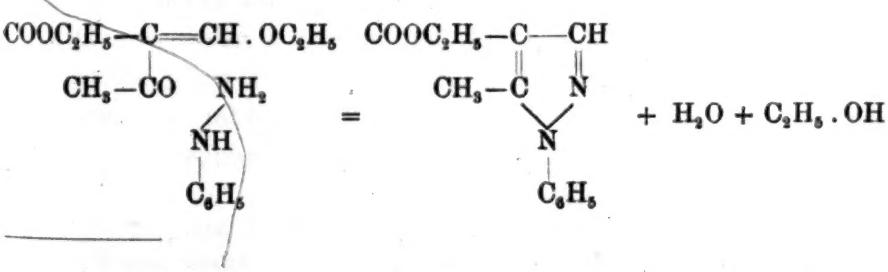
[1]) Ber. 28, 35.

[2]) Dies. Journ. [2] 51, 522.

[3]) Die Antwort hierauf darf ich wohl Knorr überlassen, welcher eine Beleuchtung der von Rothenburg'schen Nomenclaturvorschläge in Aussicht gestellt hat. Auf einige früher von mir gemachte Vorschläge zur Abänderung der Stellungsbezeichnung bei den Pyrazolen bin ich später nicht mehr zurückgekommen, weil ich Knorr darin Recht geben musste, dass die Einführung eines neuen Nomenclaturprincips, mag dasselbe an sich auch zweckmässig sein, leicht Verwirrung stiften könne. Diese Befürchtung hat sich durch die von von Rothenburg auf dem Pyrazolongebiet herbeigeführten Zustände vollauf bewahrheitet.

Fachgenossen, welche mein Schweigen als Zustimmung zu den von Rothenburg'schen Darlegungen auslegen könnten, wende ich mich mit der Erklärung, dass ich meine Behauptungen vollkommen aufrecht erhalte und sie durch keine der gemachten Bemerkungen — von Einwänden kann man kaum sprechen — als entkräftet ansehe. Ich verweise auf die zwischenzeitlich erschienenen Abhandlungen von Knorr[1]), Stolz[2]) und Ruhemann und Morrell[3]), worin meiner Ansicht zugestimmt und die Auffassung von Rothenburg's energisch bekämpft wird. Dass wir alle uns im Irrthum befinden sollen und dass nur von Rothenburg, welchem in seinen Arbeiten eine ganze Reihe von Irrthümern nachgewiesen worden ist, das Richtige getroffen hat, werden auch solche, welche der Sache ferner stehen, nicht eben wahrscheinlich finden. von Rothenburg durch weitere Versuche überzeugen zu wollen, halte ich für aussichtslos anbetrachts der Sicherheit, mit der er im Falle der Nichtübereinstimmung die Beobachtungen des Gegners einfach für falsch erklärt. Angenommen z. B., ich unterzöge mich der nochmaligen Darstellung des Phenylpyrazolons vom Schmelzp. 154° und fände in Uebereinstimmung mit Stolz und im Gegensatz zu von Rothenburg, dass es die für die (5)-Pyrazolone charakteristischen Reactionen nicht giebt, was sollte ihn abhalten, mir dasselbe zu erwidern wie früher Stolz, „mein negativer Befund beweise nur, dass mir die Versuche aus unverständlichen Gründen missglückt sind"?

Richtig in von Rothenburg's Ausführungen ist nur der Hinweis auf einen Schreibfehler, der — nicht durch meine Schuld — bei der Abfassung des deutschen Reichspatents Nr. 79086 begangen worden ist. Im letzteren ist gesagt, dass bei der nach dem Schema



[1]) Ber. 28, 701. [2]) Das. S. 623. [3]) Das. S. 987.

erfolgenden Condensation zwischen Phenylhydrazin und Aethoxymethylen-Acetessigäther erst Wasser und dann Alkohol austrete. Es muss heissen „erst Alkohol und dann Wasser", wie es in meiner Abhandlung auch richtig angegeben ist. Die Ausbeutung dieses Flüchtigkeitsfehlers durch von Rothenburg — er spricht von augenfälligen Widersprüchen und unrichtiger Darstellung des Sachverhaltes — wirkt um so komischer, als er in seiner Abhandlung selbst eines solchen sich schuldig macht. Er schreibt mir die Untersuchung der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Aethoxymethylenaceton zu, wovon in meiner ganzen Mittheilung nicht die Rede ist; offenbar ist Aethoxymethylen-Acetylaceton gemeint. Aus den sonstigen an diese Reaction geknüpften Bemerkungen scheint mir hervorzugehen, dass von Rothenburg den aus dem Verhalten der Aethoxymethylenverbindungen gegen Phenylhydrazin hergeleiteten Beweis überhaupt nicht verstanden hat.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

II. Ernst von Meyer: Ueber dimolekulare Nitrile und ihre Abkömmlinge.

Diese Experimentaluntersuchung steht im Zusammenhang mit meinen ersten Arbeiten über diese Klasse von Körpern, sowie mit Untersuchungen verschiedener Schüler (s. w. u. Citate). — Wie schon mehrfach erörtert wurde[1]), äussert sich die eigenthümliche Wirkung des Natriums auf Nitrile von Fettsäuren verschiedenartig je nach der dabei herrschenden Temperatur: Wirkt das Metall auf das unverdünnte Alkylcyanid ein, so wird der grössere Theil des letzteren (etwa $^2/_3$) in das (trimolekulare) Kyanäthin verwandelt; von dem Natrium findet sich in dem Produkte $^1/_3$ als Cyannatrium; in welcher Form die übrigen $^2/_3$ vorkommen, ist noch nicht sicher ermittelt. Mässigt man dagegen die Reactionstemperatur durch Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels (Aether, Benzol), dann beschränkt sich die Polymerisation auf 2 Moleküle des Nitrils; ein drittes Molekül liefert Cyan zur Bildung von Natriumcyanid und von Alkyl, das sich mit Wasserstoff zu Alkylwasserstoff vereinigt. Aus der gleichzeitig entstandenen Natriumverbindung des Di-Nitrils wird das letztere durch Zerlegung mit Wasser in Freiheit gesetzt. Die Hälfte des verbrauchten Natriums findet sich als Cyannatrium.

Während die Frage nach der chemischen Constitution der Kyanalkine erst nach jahrelangem Studium dieser Verbindungen gelöst wurde[2]), ergab sich die rationelle Zusammensetzung der Di-Nitrile schon aus dem Verhalten des zuerst dargestellten Di-Propionitrils[3]): Die Bestimmung der Molekulargrösse, seine Umwandlung in ein Keton, aus dem durch Ammoniak jenes Dinitril, sowie durch Erhitzen mit Salzsäure Diäthylketon neben Kohlensäure und Ammoniak hervorgeht: schon diese wenigen Thatsachen genügten, um das Di-Propio-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **22**, 262; **37**, 411.

[2]) Vergl. meine Abhandlung, dies. Journ. [2] **39**, 262 ff.

[3]) Dies. Journ. [2] **38**, 336.

nitril als Imidopropionylcyanäthyl: $\begin{matrix} C_2H_5C:NH \\ \dot{C}H(CH_3)CN \end{matrix}$ anzusprechen.

Die seither dargestellten Dinitrile lassen sich dem entsprechend, wie folgt, formuliren: $\begin{matrix} RC:NH \\ \dot{C}H.R'.CN \end{matrix}$, wobei R' Wasserstoff oder ein Alkyl, also auch = R sein kann. — Zeigten sich die Dinitrile schon durch ihre Reactionsfähigkeit werth, gründlich untersucht zu werden, so regten sie noch lebhafter zu eingehender Bearbeitung an durch die Wahrnehmung, dass die verschiedenen, analog zusammengesetzten Dinitrile den gleichen Agentien gegenüber zuweilen ein ganz verschiedenartiges Verhalten aufwiesen.[1])

Die von mir a. a. O. für die dimolekularen Nitrile vorgeschlagene, vereinfachte Bezeichnung soll auch hier Anwendung finden.

Die bisher untersuchten Dinitrile[2]) sind einmal solche, die aus 2 Mol. von Fettsäurenitrilen hervorgehen; dazu gehören das

I. Diacetonitril: $\begin{matrix} CH_3C:NH \\ \dot{C}H_2CN \end{matrix}$ (syn. Imidoacetylcyanmethyl).

II. Dipropionitril: $\begin{matrix} C_2H_5.C:NH \\ \dot{C}H(CH_3)CN \end{matrix}$ (syn. Imidopropionylcyanäthyl).

III. Acetopropiodinitril, wahrscheinlich:

$$\begin{matrix} CH_3C:NH \\ \dot{C}H(CH_3)CN. \end{matrix}$$

Sodann zählen zu den Dinitrilen die fettaromatischen, meist aus 1 Mol. Fettsäurenitril und 1 Mol. eines aromatischen Nitrils hervorgegangen:

IV. Benzoacetodinitril: $\begin{matrix} C_6H_5C:NH \\ \dot{C}H_2CN. \end{matrix}$

V. Benzopropiodinitril: $\begin{matrix} C_6H_5C:NH \\ \dot{C}H(CH_3)CN. \end{matrix}$

---

[1]) Auf einige derartige Reactionen habe ich schon in einer Abhandlung in den Berichten der math. phys. Classe der Königl. Sächs. Ges. der Wissensch. 1892, S. 403 hingewiesen.

[2]) Literatur s. unter den einzelnen Dinitrilen.

VI. p-Toluacetodinitril: $C_6H_4(CH_3).C:NH$
$CH_2CN.$

VII. p-Tolupropiodinitril: $C_6H_4(CH_3).C:NH$
$CH(CH_3)CN.$

VIII. Diphenacetodinitril (Di-Benzylcyanid):
$C_6H_5CH_2.C:NH$
$CH(C_6H_5)CN.$

IX. Benzophenacetodinitril: $C_6H_5C:NH$
$CH(C_6H_5)CN.$

Zur Gewinnung der Dinitrile hat mit einer Ausnahme (IX) die schon besprochene Reaction des Natriums auf die in Aether oder Benzol gelösten Nitrile, resp. Gemenge von solchen gedient. Eine zweite Darstellungsweise der Dinitrile: durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Cyanketone ist in einigen Fällen mit Erfolg benutzt worden (II, VIII, IX).

Bei Ausführung meiner Versuche haben mich zu verschiedenen Zeiten meine Assistenten, früher Hr. Dr. G. Zuschlag, Dr. R. Walther, in neuerer Zeit Hr. Dr. Neumeister und Dr. C. Uhlmann auf das Wirksamste unterstützt, wofür ich denselben auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

I. Diacetonitril: $CH_3C:NH$
CH_2CN und Abkömmlinge desselben.

R. Holzwart[1]) hat diese Verbindung und ihr chemisches Verhalten eingehend untersucht, P. S. Burns[2]) ihre bemerkenswerthen Umwandlungen durch Benzoylchlorid, Hydroxylamin, Phenylhydrazin erforscht. Nach den bisherigen Angaben bildet das Diacetonitril, aus Benzol krystallisirt, Nadeln von 52°—53° Schmelzpunkt. Nach meinen Beobachtungen besteht noch eine labile Verbindung gleicher Zusammensetzung. Die Möglichkeit, letztere von dem beständigen Diacetonitril zu trennen, ist durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol gegeben.

Zur Darstellung des Diacetonitrils wurde statt Aethers

---

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 230 ff. [2]) Das. **47**, 112, 120, 131.

trocknes Benzol als Lösungsmittel angewandt; die Reaction liess sich, Dank der zu erzielenden höheren Temperatur, in kürzerer Zeit, als bei Anwendung von Aether, zu Ende führen. Das bei einem mit grösseren Mengen (75 Grm. Acetonitril und 24 Grm. Natrium) ausgeführten Versuche in bekannter Weise durch Wasser abgeschiedene Di-acetonitril schmolz nicht bei 52°, sondern zwischen 71° und 77°, die Hauptmenge bei 74°—76°. Die wieder erstarrte Masse zeigte beim erneuten Schmelzen ein anderes Verhalten: war sie längere Zeit auf etwa 80° erhitzt gewesen, so lag ihr Schmelzpunkt dann bei 52°; demnach hatte Umwandlung in die bekannte Verbindung stattgefunden. Durch Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser, sowie aus Benzol (von etwa 50°) wurde der höhere Schmelzpunkt nicht erniedrigt, bei einigen Versuchen sogar erhöht.

Von welchen Bedingungen die manchmal vorwiegende Bildung des labilen (α-)Di-acetonitrils abhängt, ist noch nicht ermittelt. Bei einem andern Versuche wurde ein Produkt erhalten, das schon bei 46° zu schmelzen begann, dessen Haupttheil aber höher schmolz und das bei 75° völlig verflüssigt war.

Beim Digeriren von 20 Grm. dieses Präparates mit 70 Ccm. Benzol bei etwa 35° blieb ein Theil ungelöst, der bei 79°—84° schmolz (α); aus dem Filtrat schied sich ein ebenfalls gegen 80° schmelzendes Produkt aus, bei weiterem Verdunsten der Lösung (im Vacuum) das niedrig schmelzende Diacetonitril (50°—54° Schmelzp.).

Der Unterschied der Löslichkeit beider Modificationen in Benzol erwies sich ziemlich bedeutend: das labile α-Diacetonitril ist darin etwa 7 Mal schwerer löslich, als die stabile β-Verbindung. — Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden die Substanzen mit Benzol bei etwa 50° einige Zeit geschüttelt, dann sich selbst 3 Tage lang bei Zimmertemperatur überlassen; der Rückstand abgewogener Mengen der Lösungen wurde, sorgsam getrocknet, gewogen. 100 Grm. Benzol lösten bei 16,5° von dem α-Diacetonitril[1]) (79°—84° Schmelzp.) 1,22 Grm., von dem β-Diacetonitril (52° Schmelzp.) 8,57 Grm.

[1]) Eine Stickstoffbestimmung desselben ergab 34,6%, berechnet 34,15% N.

Dass Holtzwart, sowie Burns das α-Diacetonitril übersehen haben, rührt wohl daher, dass dasselbe beim Umkrystallisiren durch die kochende Benzollösung in die β-Verbindung umgewandelt worden ist, was durch besondere Versuche bestätigt wurde. — Bei chemischen Reactionen scheinen die beiden Modificationen stets die gleichen Produkte zu liefern.

Zur Erklärung der Isomerie beider Diacetonitrile scheint die Annahme räumlicher Verschiedenheiten am nächsten zu liegen; doch ist m. Er. nicht ausgeschlossen, die Zusammensetzung beider durch verschiedene Struckturformeln (Tautomerie) auszudrücken. Die Frage ist jedenfalls noch nicht spruchreif

---

Bei den folgenden Versuchsreihen hat, wenn nichts erwähnt wird, das stabile (β-)Diacetonitril als Ausgangsmaterial gedient.

1. Einwirkung von Chlor und Brom auf Diacetonitril.

Unter geeigneten Bedingungen tritt 1 Atom Halogen in das Diacetonitril an Stelle von Wasserstoff ein, wahrscheinlich von Imidwasserstoff; jedoch haben die Versuche zur Feststellung der Constitution keine Entscheidung gebracht.

Chlordiacetonitril: $C_4H_5ClN_2\left(\begin{matrix}CH_3C:NCl\\ CH_2CN\end{matrix}\ ?\right)$.

Fügt man zu wässrigem Di-acetonitril Chlorkalklösung, so entsteht ein reichlicher, kalkhaltiger Niederschlag, wesentlich Chlordiacetonitril. Zur Gewinnung dieses verreibt man zweckmässig einen Brei überschüssigen Chlorkalks mit wässriger Di-acetonitril-Lösung und zieht den abgesaugten, dann getrockneten Niederschlag mit Aether oder Benzol aus; der Rückstand dieser Lösung liefert, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das Chlor-Diacetonitril in schönen weissen Nadeln von 120° Schmelzpunkt.

0,1224 Grm. gaben 0,1836 Grm. CO_2 und 0,0448 Grm. H_2O.
0,1632 Grm. gaben 33,6 Ccm. N bei 19° und 751 Mm. Bar.
0,1422 Grm. lieferten 0,1754 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4H_5N_2Cl$:	Gefunden:
C	41,20	40,9 %
H	4,3	4,0 „
N	24,03	23,7 „
Cl	30,47	30,5 „.

Brom-Diacetonitril: $C_4H_5N_2Br$, wird durch Schütteln von Diacetonitril mit überschüssiger Bromkalilauge als weisse Fällung erhalten, die, auf Thontellern getrocknet, aus Benzol umkrystallisirt und so in farblosen, bei 123° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

0,1409 Grm. gaben 22,0 Ccm. N bei 22,5° und 755 Mm. Bar.
0,1726 Grm. lieferten (nach Carius' Methode) 0,2016 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_4H_5N_2Br$:	Gefunden:
N	17,4	17,5 %
Br	49,68	49,7 „ .

Das Halogen ist in beiden Verbindungen ziemlich fest gebunden. Versuche, mittelst Ammoniak, Natriumäthylat, Säuren zu brauchbaren Derivaten zu gelangen, schlugen fehl. Mit Salpetersäure erwärmt, zersetzen sich die obigen Verbindungen unter Bildung eines ähnlich dem Chlorpikrin riechenden Oeles.

2. Darstellung einer Base $C_8H_9N_3$ aus Diacetonitril mittelst Chlorkohlensäureäther, Chlorkohlenoxyd u. a.

Holtzwart[1]) hat durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diacetonitril ein unbeständiges Additionsprodukt dargestellt, das durch Wasser unter Bildung einer nicht näher untersuchten Base: $C_8H_9N_3$ zerlegt wird. — Dass Benzoylchlorid anders wirkt, hat Burns[2]) gezeigt. — Meine mit anderen Säurechloriden, Säuren u. a. angestellten Versuche haben ergeben, dass sich jene Base mit Vorliebe bildet; häufig geht ihrer Entstehung die einer Zwischenverbindung vorauf.

Diacetonitril und Chlorkohlensäureäther treten schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Wechselwirkung. Zur Beschleunigung dieser wurden die Körper (im Verhältniss 3:7) in Röhren einige Stunden auf 100° erhitzt. Die fast erstarrte Masse gab an trocknen Aether ausser Chlorkohlensäureäther ein chlorfreies Produkt (a) ab, während ein weisses Salz (b) ungelöst blieb.

Das erstere (a), aus Wasser und dann aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet weisse, bei 84° schmelzende Blättchen. Die Erwartung, man habe es mit Carboxäthyl-Diacetonitril ($C_4H_5N_2.COOC_2H_5$) zu thun, wurde durch die Analyse nicht

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 236. [2]) Das. [2] 47, 112.

bestätigt; diese führte auf eine Formel: $C_{10}H_9N_3O_3$, deren Zusammenhang mit der des Diacetonitrils nicht klar ist (Gefunden: 55,0% C, 4,7% H, 19,3% N; berechnet 54,8% C, 4,1% H, 19,2% N).

Das chlorhaltige Produkt (b) ist offenbar nicht einheitlich (gefunden wurden 24,5% Cl und 27,5% N s. w. u.).

Mit verdünnter Kalilauge erwärmt, entwickelt es reichlich Ammoniak; ungelöst bleibt eine weisse, chlorfreie Verbindung, die aus Wasser, leichter aus Weingeist in schönen Nadeln von 221°—222° Schmelztemperatur krystallisirt. Ihr Aussehen, Schmelzpunkt, Verhalten lassen keinen Zweifel übrig, dass dieselbe mit Holtzwart's Base identisch ist.

0,132 Grm. lieferten 0,3165 Grm. CO_2 und 0,071 Grm. H_2O.
0,178 Grm. gaben 41,6 Ccm. N bei 7° und 757 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_8H_9N_3$:	Gefunden:
C	65,31	65,4 %
H	6,12	6,0 „
N	28,57	28,2 „.

Die Entstehung dieser Verbindung beruht auf Austritt von 1 Mol. Ammoniak aus 2 Mol. Diacetonitril:

$$2C_4H_6N_2 - H_3N = C_8H_9N_3.$$

Dieselbe ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter, in Aether und Benzol sehr wenig löslich. Sehr charakteristisch ist die Fällung ihrer, selbst verdünnten salzsauren Lösung mit Platinchlorid: es bildet sich ein in hellgelben, dünnen Prismen krystallisirendes Doppelsalz: $(C_8H_9N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$. (Gefunden 27,65%; berechnet 27,72% Pt.) Hiernach ist die Base einsäurig.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert dieselbe ein Monoacetylderivat: $C_8H_8N_3(COCH_3)$, welches aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt, bei 250° schmolz und folgende Zahlen gab:

0,102 Grm. lieferten 0,2375 Grm. CO_2 (H-Bestimmung verunglückt).
0,1235 Grm. gaben 24 Ccm. N bei 10° und 748 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
C	63,49	63,50 %
N	22,22	22,50 „.

Die Base $C_8H_9N_3$ bildet sich überhaupt leicht aus Diacetonitril, sobald die Bedingung zum Austritt von Ammoniak gegeben ist, ohne dass Wasser zugegen ist.

Wird z. B. eine Lösung des Diacetonitrils in Aethylenbromid einige Zeit im Sieden erhalten, so bildet sich eine reichliche Fällung, zum Theil aus Bromammonium, zum Theil aus der Base bestehend, wie ihr Schmelzpunkt (222°) und das Aussehen ihres Platinsalzes erkennen liessen.

Durch Erhitzen von Diacetonitril mit überschüssigem Benzylcyanid wird reichlich Ammoniak frei; das beim Erkalten abgeschiedene Produkt, aus Benzol umkrystallisirt, schmolz bei 222°.

0,173 Grm. ihres Platindoppelsalzes gaben 0,0477 Grm. Pt = 27,57 %, berechnet 27,72 %.

Versuche, durch Erhitzen von Diacetonitril mit Anthranilsäure oder ihrem salzsauren Salz ein Condensationsprodukt zu gewinnen, führten ebenfalls zur Bildung obiger Base. — Ebenso wurde durch Kochen einer Eisessiglösung des Dinitrils unter Zusatz von Salicylsäure die gleiche Base als Hauptprodukt gebildet. Die aus der erkalteten Lösung abgeschiedenen Nadeln, mit wenig Ammoniakwasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt, lieferten das charakteristische Platindoppelsalz:

0,1338 Grm. desselben gaben 0,037 Grm. Pt = 27,65 %, ber. 27,72 %.

Ein zu ganz anderem Zweck angestellter Versuch führte ebenfalls zu dieser Base; um nach Pinner's Erfahrungen den salzsauren Imidoäther, der dem Diacetonitril, als einem Cyanid, entspricht, darzustellen, wurden gleiche Moleküle Diacetonitril (3 Grm.) und absoluter Alkohol (1,7 Grm.) in Benzol gelöst, und Salzsäuregas eingeleitet; das zuerst abgeschiedene Oel erstarrte bald und gab nach Erhitzen mit Wasser und Ammoniak die Base $C_8H_9N_3$ von 223° Schmelzpunkt, deren salzsaure Lösung das bekannte Platinsalz lieferte.

Chlorkohlenoxyd, auf in Benzol gelöstes Di-acetonitril wirkend, scheidet ein salzartiges Zwischenprodukt[1]) ab, das, mit Kalilauge (wie oben S. 87) zersetzt, Ammoniak abgab und die bekannte Base (Schmelzp. 222°—223°) lieferte.

[1]) Dasselbe hatte fast den gleichen Chlor- und Stickstoff-Gehalt, wie das mit Chlorkohlensäureäther erhaltene (S. 87), nämlich 24,75 % Cl und 27,3 % N. Nach seinem Verhalten zu Alkohol, welcher Chlorammonium zurücklässt und die Base $C_8H_9N_3$, sowie deren salzsaures Salz aufnimmt, besteht die Fällung aus diesen 3 Verbindungen, etwa im Verhältniss $2NH_4Cl$, $C_8H_9N_3 . HCl$, $C_8H_9N_3$.

Wurde der zuerst entstandene, chlorhaltige Niederschlag in Wasser suspendirt, mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, so wurden Nadeln erhalten, die bei 157° zu schmelzen begannen, und deren Zusammensetzung der für die Base $C_8H_9N_3$ gefundenen gleich ist.

0,1393 Grm. gaben 0,3352 Grm. CO_2 und 0,085 Grm. H_2O.
0,1019 Grm. lieferten 25,3 Ccm. N bei 14° und 748 Mm. Bar.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,31	65,62 %
H	6,12	6,75 „
N	28,57	28,70 „.

Ueber die Ursache der Isomerie dieser Basen lassen sich gegründete Vermuthungen nicht aussprechen. Durch Erhitzen der niedriger schmelzenden mit Kalilauge wird die Verbindung von 222° Schmelzpunkt gebildet.

Zur Ermittlung der Constitution dieser letzteren wurde ihr Verhalten zu salpetriger Säure erforscht. Fügt man zu der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure, ohne zu erwärmen, eine wässrige Natriumnitritlösung im Ueberschuss, so geht unter Entwicklung von Stickstoff folgende Umwandlung vor sich:

$$C_8H_9N_3 + NOOH = H_2O + N_2 + C_8H_8N_2O.$$

Die Verbindung $C_8H_8N_2O$ scheidet sich als weisse Fällung ab, die aus Alkohol in Nadelaggregaten krystallisirt. Die Analyse gab folgende Werthe:

0,094 Grm. gaben 0,223 Grm. CO_2 und 0,046 Grm. H_2O.
0,117 Grm. gaben 19,4 Ccm. N bei 11° und 754 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_8H_8N_2O$:	Gefunden:
C	64,86	64,9 %
H	5,41	5,43 „
N	18,92	19,1 „.

Eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung und sehr ähnlichen Eigenschaften ist von Holtzwart[1]) durch Zersetzung von Di-acetonitril mit siedendem Wasser dargestellt worden. An und für sich war die Entstehung des gleichen Körpers aus der obigen Base mittelst salpetriger Säure wahrscheinlich. Jedoch hat der Vergleich beider bestimmte Verschiedenheiten ergeben. Da sie sich aber chemisch sehr ähnlich verhalten,

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 239.

so ist die Frage nach ihrer chemischen Constitution, somit auch nach der von der Base $C_8H_9N_3$, noch schwieriger geworden und bisher ungelöst geblieben.

Während der aus der Base $C_8H_9N_3$ mit salpetriger Säure gewonnene Körper ($=\alpha$) aus Wasser in kleinen Nädelchen krystallisirt, bildet der andere ($=\beta$) lange, glänzende Nadeln. Beide haben weder einen bestimmten Schmelz- noch Zersetzungspunkt; bei α liegt der letztere höher: über 260°, als der von β, welche Verbindung sich schon nahe oberhalb 230° unter Schwärzung zu zersetzen beginnt.

Die Löslichkeit beider in Wasser ist nahezu gleich, dagegen die in Alkohol beträchtlich verschieden:

			α	β	
100 Ccm. Alkohol lösen bei		16°	0,09	0,54	Grm.
100 „	Wasser „	„	16°	0,042	0,05 „

Beide Verbindungen werden durch Erhitzen mit Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin, resp. Phenylhydrazin nicht verändert; daraus könnte man schliessen, dass Carbonylgruppen in ketonartiger Bindung darin wohl nicht vorhanden sind.

Ohne einen bestimmten Beweis für die Constitution der obigen Verbindungen beibringen zu können, lässt sich die Base: $C_8H_9N_3$ vielleicht mit Holtzwart (a. a. O. S. 237), wie folgt, formuliren:

$$\begin{array}{l} CH_3C=CHCN \\ \quad\quad | \\ \quad\quad NH \\ \quad\quad | \\ CH_3C=CHCN \end{array}$$

Die Einsäurigkeit, die Bildung des Monoacetylderivates ist hiernach verständlich. Die mit salpetriger Säure entstehende Verbindung wäre dann:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = CHCN \\ \quad\quad O \\ CH_3 . C = CHCN \end{array}$$

Die dieser isomere lässt sich, dem Mesityloxyd analog, durch Condensation von 2 Mol. primären Cyanacetons entstanden denken:

$$\begin{array}{l} 2\,CH_3 . CO \\ \quad\quad CH_2CN \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3C = C . CN . COCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad CH_2CN \end{array}$$

Danach ist sie Dicyanmesityloxyd. Die von Holtzwart daraus mittelst Fünffach-Chlorphosphor erhaltene Verbindung $C_8H_6N_2$ sollte dann, wie folgt, formulirt werden:

$$CH_3 . C = C . CN$$
$$CN . C = C . CH_3$$

3. Durch Addition aus Di-acetonitril hervorgehende Verbindungen.

Chlorwasserstoff verbindet sich mit Di-acetonitril, bei völligem Ausschluss von Wasser, zu einem weissen Salz, das amorph ausfällt, wenn das Dinitril in trocknem Benzol gelöst war. Nach längerem Stehen im Exsiccator (über CaO und H_2SO_4) wurde der Chlorgehalt desselben zu 27,5% ermittelt, während die Verbindung: $C_4H_6N_2 . HCl$ 29,9% Cl enthält.

Mit Carbanil: $C_6H_5N:CO$, bildet Di-acetonitril, je nach Bedingungen, die noch nicht sicher ermittelt sind, verschiedene isomere Additionsprodukte. In der Hoffnung, dass das Verhalten des α- und β-Di-acetonitrils gegen Carbanil verschieden sein werde, wurden beide für sich, in trocknem Benzol gelöst, mit etwas mehr als 1 Mol. Carbanil gelinde erwärmt, und dann die Lösungen im Vacuum eingeengt; der abgesaugte Krystallbrei gab, aus Weingeist umkrystallisirt, bei beiden Versuchen Nadeln (a) vom ungefähren Schmelzp. 121°—122° (die Substanz schmolz nie ganz scharf).

Ihre Analyse bestätigte, dass man es mit einer, durch Zusammentreten gleicher Moleküle der Ingredienzien entstandenen Verbindung zu thun habe.

1. 0,1719 Grm. gaben 0,4131 Grm. CO_2 und 0,0911 Grm. H_2O.
   0,1121 Grm. lieferten 20,2 Ccm. N bei 15° und 752 Mm. Bar.
2. 0,1494 Grm. gaben 26,85 Ccm. N bei 15° und 751 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,67	65,54 %	—
H	5,47	5,88 „	—
N	20,9	20,89	20,75 %.

Substanz 1 aus α-, Substanz 2 aus β-Diacetonitril dargestellt.

Bei einem Versuche lieferte die Benzollösung, nach Absaugen der zuerst abgeschiedenen Krystalle und starkem Eindampfen, schöne Blättchen, die, aus Aether umkrystallisirt,

bei etwa 150° schmolzen und den gleichen Stickstoffgehalt, wie obige Verbindung, besassen:

0,1017 Grm. gaben 17,8 Ccm. N bei 10° und 759 Mm. Bar. = 21,3 % N (berechnet 20,9 %).

Derselbe Körper scheint durch Auflösen von (a) (121°—122° Schmelzp.) in Salzsäure und Ausfällen mit Kalilauge zu entstehen (Schmelzp. 146°).

0,0563 Grm. gaben 10 Ccm. N bei 16° und 750 Mm. Bar. = 20,5 % (berechnet 20,9 % N).

Endlich wurde durch Zufall eine dritte Verbindung bei der Wechselwirkung von Diacetonitril und Carbanil erhalten, die sicher der ersten (a) gleich zusammengesetzt (polymer?) ist. Sie entstand durch Abdestilliren des Benzols und starkes Erhitzen des Rückstandes zum Syrup, der, mit Aether behandelt, ein Pulver hinterliess, das aus Alkohol in schönen Krystallen vom 229° Schmelzp. erhalten wurde.

0,1628 Grm. gaben 0,3936 Grm. CO_2 und 0,094 Grm. H_2O.
0,0846 Grm. gaben 14,8 Ccm. N bei 13° und 752 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
C	65,67	65,9 %
H	5,5	6,4 „
N	20,9	20,5 „ .

Die Ergebnisse dieser Versuche sind noch zu lückenhaft, um einen Schluss auf die Constitution dieser Körper zu gestatten. Gewiss kommt einem derselben (wohl a) die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C : N . CO . NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2CN \end{array}$$

zu. Sodann ist eine Stereoisomerie denkbar.

Cyanamid und Di-acetonitril vereinigen sich nicht, wie erwartet, zu einem Additionsprodukt, sondern unter Austritt von Ammoniak und Aufnahme von Wasser zu einem Condensationsprodukt. Bringt man jene beiden in lauwarmer wässriger Lösung zusammen und lässt im Exsiccator stehen, so scheiden sich feine Nadeln aus, die gegen 145° zu schmelzen beginnen, jedoch unter Zersetzung. Ihre Analyse führte zu der Formel $C_9H_{10}N_4O$.

0,2008 Grm. gaben 0,418 Grm. CO_2 und 0,1018 Grm. H_2O.
0,1828 Grm. lieferten 46,2 Ccm. N bei 15° und 760 Mm. Bar.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,84	56,77 %
H	5,3	5,6 „
N	29,47	29,43 „.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken, ohne dass ihre Constitution dadurch ersichtlich wird:

$$2C_4H_6N_2 + CN.NH_2 + H_2O = 2H_3N + C_9H_{10}N_4O.$$

Durch Kochen dieser Verbindung wird Ammoniak, sowie Kohlensäure frei, und es entsteht eine in Wasser schwerer lösliche Verbindung, die in feinen Nadeln krystallisirt und gegen 230° sich zu zersetzen beginnt. Dieses Verhalten, sowie ihr Stickstoffgehalt (gefunden 19,0 %, berechnet 18,92 %) lassen darauf schliessen, dass die oben (S. 90) besprochene, von Holtzwart zuerst gefundene Verbindung $C_8H_8N_2O$ vorliegt, deren Entstehung sich, wie folgt, erklärt:

$$C_9H_{10}N_4O + 2H_2O = 2NH_3 + CO_2 + C_8H_8N_2O.$$

4. Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Di-acetonitril und Abkömmlinge desselben.

Da Verbindungen mit der Atomgruppirung $:C.CH_2CN$ sich zuweilen mit Diazosalzen leicht umsetzen, so wurde diese Reaction mit Di-acetonitril und anderen Dinitrilen vorgenommen. Die Versuche wurden in der Regel so ausgeführt, dass man die weingeistige Lösung des Dinitrils (1 Mol.), der überschüssiges essigsaures Natrium zugesetzt war, mit der kalten, frisch bereiteten Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Diazobenzolchlorid vermischte. — Aus Di-acetonitril bildet sich besonders leicht die Verbindung $\begin{matrix} CH_3CO \\ \cdot \\ C(N_2HC_6H_5)''CN \end{matrix}$; sie sei Phenylhydrazoncyanaceton genannt. Unter besonderen Bedingungen scheint als erstes Produkt der Körper: $\begin{matrix} CH_3C(NH) \\ \cdot \\ C(N_2HC_6H_5)CN' \end{matrix}$ also Phenylhydrazon-diacetonitril, das jedoch leicht in obige Verbindung übergeht, zu entstehen.

Bei einem Versuche wurde ein aus gleichen Molekülen beider Hydrazone zusammmengesetzte Verbindung erhalten, zunächst als tief braune, aus Nädelchen bestehende Fällung, die, aus kochendem Wasser oder aus Ligroïn krystallisirt,

gelbe, seideglänzende Nadeln von 165° Schmelzp. bildet. Ihre Analyse führte auf die Formel

$$C_{20}H_{19}N_7O = C_{10}H_{10}N_4 + C_{10}H_9N_3O.$$

0,122 Grm. gaben 28,4 Ccm. N bei 19° und 751 Mm. Bar.
0,127 Grm. lieferten 0,300 Grm. CO_2 und 0,0615 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,34	64,40 %
H	5,11	5,3 „
N	26,28	26,43 „.

Diese nur einmal in diesem reinen Zustande gewonnene Substanz verändert sich leicht, zumal durch Digeriren mit Salzsäure, und geht in das Phenylhydrazon-cyanaceton (s. ob.) über, welches bei der Wechselwirkung von Diacetonitril und Diazobenzolchlorid meist direct entsteht. Die erste Reaction wird folgende sein:

$$\begin{matrix}CH_3C(NH)\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix} + C_6H_5N_2Cl = \begin{matrix}CH_3C(NH)\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix} + HCl.$$

Das so entstandene Phenylhydrazon-diacetonitril erfährt leicht unter Austausch des Imids gegen Sauerstoff Zersetzung, so dass Phenylhydrazoncyanaceton $\begin{matrix}CH_3CO\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix}$ gebildet wird. Das letztere, aus obigem Produkt durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol gewonnen, bildet hellgelbe, seideglänzende Nadeln, die, sehr ähnlich der obigen Verbindung, bei 166°—167° schmelzen. Dasselbe wurde direct durch Vermischen der Lösungen beider Ingredienzien ohne Zusatz von Natriumacetat erhalten, in Folge der Gegenwart freier Salzsäure.

Die Zusammensetzung des Phenylhydrazoncyanacetons: $\begin{matrix}CH_3CO\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix}$ erhellt auf folgenden Analysen:

0,528 Grm. lieferten 1,239 Grm. CO_2 und 0,2087 Grm. H_2O.
0,242 Grm. gaben 47 Ccm. N bei 16° und 752 Mm. Bar.
0,1061 Grm. gaben 20,9 Ccm. N bei 17,5° und 750 Mm. Bar.
0,192 Grm. lieferten 37 Ccm. N bei 14° und 757 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_3O$:		Gefunden:	
C	64,2	64,0 %	—	—
H	4,8	4,4 „	—	—
N	22,46	22,4	22,53	22,5 %.

Die 2 letzten Stickstoffbestimmungen wurden mit Substanzen anderer Darstellung ausgeführt.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung dieses Hydrazons das Cyan in Carboxäthyl umzuwandeln, ergab, dass die Verbindung dabei keine Veränderung erleidet.

Um die Ketonnatur des Körpers: $\begin{matrix}CH_3CO\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix}$ zu beweisen, wurde er mit alkoholischem Phenylhydrazin einige Zeit erhitzt; die beim Erkalten abgeschiedenen Nadeln hatten zwar keinen scharfen Schmelzpunkt (162°—170°), doch einen Stickstoffgehalt, der auf das erwartete Osazon:

$$\begin{matrix}CH_3C(N_2HC_6H_5)\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix}$$ stimmt.

0,165 Grm. gaben 35,5 Ccm. bei 15° und 755 Mm. Bar. = 25,05% N, berechnet 25,08%.

Die Zahlen für Kohlenstoff wurden in Folge ungewöhnlicher Schwerverbrennlichkeit zu niedrig gefunden.

Das Phenylhydrazoncyanaceton ist in Alkalien leicht löslich. Da seine Constitution an die des Phenylhydrazoncyanessigesters: $\begin{matrix}COOC_2H_5\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix}$, erinnert, von dem Krückeberg[1]) zwei Modificationen, eine stabile und eine labile, dargestellt hat, so wurde geprüft, ob in ähnlicher Weise, wie bei Darstellung der letzteren, durch Fällen der Alkalilösung mit Kohlensäure oder mit Salzsäure zwei isomere Phenylhydrazoncyanacetone erhalten würden. Der Versuch lehrte, dass in beiden Fällen die gleiche Verbindung (166°—167° Schmelzp.) entstand.

Aus Cyanacetoxim: $\begin{matrix}CH_3C(NOH)\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid (in schwach salzsaurer Lösung) ebenfalls das obige Phenylhydrazoncyanaceton:

$$\begin{matrix}CH_3C(NOH)\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix} + C_6H_5N_2Cl + H_2O = \begin{matrix}CH_3CO\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix} + H_3(OH)NCl.$$

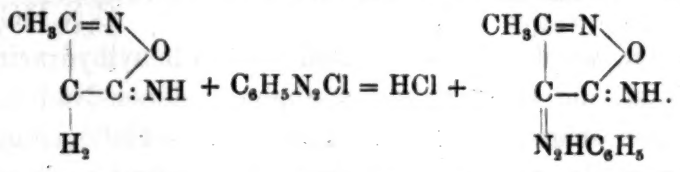
0,1196 Grm. lieferten 0,2816 Grm. CO_2 und 0,0558 Grm. H_2O = 64,21° C und 5,18% H, berechnet 64,2% und 4,8%.

Das aus dem Cyanacetoxim entstehende isomere Methylisoxazolonimid[2]) tritt mit Diazobenzolchlorid in kalter,

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 321.

[2]) Burns, dies. Journ. [2] 47, 121.

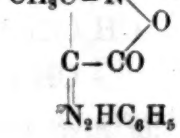
wässriger Lösung in Wechselwirkung unter Abscheidung eines gelben Niederschlages, der aus wässrigem Alkohol in Blättchen krystallisirt, die gegen 119° (unter geringer Zersetzung?) schmelzen. Ihre Analyse zeigte, dass das erwartete Phenylhydrazonderivat entstanden war, gemäss der Gleichung:



0,1351 Grm. gaben 0,2959 Grm. CO_2 und 0,0639 Grm. H_2O.
0,1005 Grm. gaben 25,3 Ccm. N bei 23° und 749,5 Mm. Bar

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O$	Gefunden:
C	59,40	59,7 %
H	4,95	5,25 „
N	27,72	27,95 „.

Ist die Constitution dieser Verbindung so, wie oben angenommen, so kann erwartet werden, dass durch Einwirkung von Salzsäure das Imid (NH) durch Sauerstoff ersetzt wird. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Nach längerem Erwärmen des Körpers mit Salzsäure, wobei zuerst die gelbe Farbe in orange umschlägt, und nach dem Auswaschen mit Wasser werden gelbe Blättchen von 188°—189° Schmelzpunkt erhalten, die ohne Zweifel mit der von Knorr[1]) aus Ketomethylisoxazolon und Diazobenzolchlorid dargestellten Verbindung:



identisch sind, für die er den Schmelzp. 189° angiebt. Ihre Beziehung zu der obigen Imidoverbindung ist ohne Weiteres klar.

0,1 046 Grm. gaben 0,2275 Grm. CO_2 und 0,0448 Grm. H_2O.
0,0918 Grm. lieferten 16,8 Ccm. N bei 14° und 744 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
C	59,11	59,31 %
H	4,43	4,85 „
N	20,7	21,05 „.

[1]) Ber. 27, 1174.

5. Einwirkung von Hydrazin auf Di-acetonitril.

Nach den Erfahrungen über die Wechselwirkung des Diacetonitrils mit salzsaurem Hydroxylamin[1]) oder Phenylhydrazin konnte man erwarten, dass ähnliche Ergebnisse mittelst Hydrazins erzielt würden: das Hydrazon des Cyanacetons: $\begin{matrix}CH_3C:N.NH_2\\ CH_2CN\end{matrix}$, bezw. die durch intramolekulare Umwandlung daraus hervorgehende Verbindung: $\begin{matrix}CH_3C:N\\ \cdot\\ CH_2.C:NH\end{matrix}\!\!>\!\!NH$ sollten entstehen. Das ist jedoch nicht der Fall, wie die folgenden Versuche lehren: bei Anwendung von schwefelsaurem Hydrazin treten stets, auch wenn das Hydrazinsalz im Ueberschuss ist, 2 Mol. Di-acetonitril mit 1 Mol. Hydrazin in Wechselwirkung; je nach den Bedingungen gelingt es, drei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_8H_{10}N_4$ zu gewinnen.

Diacetonitril (1 Mol.) wird in möglichst wenig lauwarmem Wasser gelöst, filtrirt und zu einer klaren Lösung von schwefelsaurem Hydrazin ($1^1/_2$ Mol.) in verdünntem Ammoniak gefügt; nach 12stündigem Stehen sind weisse Nadeln abgeschieden (Substanz A). Aus der Mutterlauge dieser erhält man durch Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure eine weitere Fällung weisser Nadeln, die sich als obiger Verbindung isomer erweisen (Substanz B). Beide Körper gehen durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in eine dritte Isomere (Substanz C) über.

Substanz A: $C_8H_{10}N_4$.

Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz die Verbindung bei 85°, ebenso die direct erhaltene und getrocknete; sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in Benzol, Alkohol; von kalter, verdünnter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen und durch Natronlauge unverändert abgeschieden (Schmelzp. 85,5°).

0,2462 Grm. gaben 0,5313 Grm. CO_2 und 0,1418 Grm. H_2O.
0,1578 Grm. lieferten 46,4 Ccm. N bei 10° und 746 Mm. Bar.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,25	58,85 %
H	6,17	6,40 „
N	34,58	34,50 „.

[1]) Burns, dies. Journ. [2] 47, 120.

Die direct ausgeschiedene Verbindung A gab, exsiccatortrocken, Zahlen, die auf den Gehalt von $^1/_2$ Mol. Krystallwasser schliessen lassen.

Gefunden: N = 32,95, H = 6,77,
Berechnet: N = 32,75, H = 6,45.

Ihre Salzsäurelösung giebt mit Platinchlorid kein schwer lösliches Doppelsalz. Wird die Base (A) mit concentrirter Salzsäure gekocht, so erfährt sie theilweise eine tiefere Zersetzung: die Bildung von Ammoniak, aber nicht von Hydrazin, ist nachzuweisen. Ein Theil der Verbindung ist dabei in ihre Isomere C übergegangen, die aus der Lösung durch Ammoniak ausgefällt wird (s. unten). — Mit verdünnter Natronlauge erhitzt, entwickelt A Ammoniak.

Substanz B: $C_8H_{10}N_4$.

Diese, wie oben angegeben, dargestellte Verbindung schmilzt, ohne zuvor umkrystallisirt zu sein, bei 105°, aus Benzol abgeschieden bei 107°; sie verändert ihren Schmelzpunkt schon nach längerem Verweilen im Exsiccator, sowie durch mehrmaliges Umschmelzen. Sie ist in Wasser ziemlich leicht, in Benzol schwerer (als A) löslich. Ihre neutral reagirende wässrige Lösung reducirt Silbernitrat, noch leichter auf Zusatz von Ammoniak.

Analyse der aus Benzol umkrystallisirten Substanz:

0,2007 Grm. gaben 0,436 Grm. CO_2 und 0,1153 Grm. H_2O.
0,1121 Grm. lieferten 33,5 Ccm. N bei 9° und 756 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4$:	Gefunden:
C	59,25	59,24 %
H	6,17	6,38 „
N	34,58	34,82 „.

Verdünnte Salzsäure löst die Verbindung schwierig; es fehlen ihr also basische Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure nimmt sie dagegen leicht auf, jedoch nicht ohne Veränderung, da durch Ausfällung mit Natronlauge (ohne Ammoniakentwicklung) die isomere Verbindung C erhalten wird.

Substanz C: $C_8H_{10}N_4$.

Ihre Entstehung wurde schon angedeutet, und zwar bildet sie sich durch Eindampfen der salzsauren Lösungen von A, leichter noch aus B durch Stehen der concentrirten salzsauren

Lösung, sowie durch Eindunsten dieser, wobei theilweise Abspaltung von Ammoniak erfolgt. Als Base wird C durch Natronlauge oder Ammoniak ausgefällt. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet diese Verbindung Nadeln von 200°—201° Schmelzp., ist leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und Benzol löslich.

0,1983 Grm. gaben 0,4304 Grm. CO_2 und 0,1124 Grm. H_2O.
0,182 Grm. lieferten 54,4 Ccm. N bei 9° und 739 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4$:	Gefunden:
C	59,25	59,19 %
H	6,17	6,30 „
N	34,58	34,90 „.

Die Base C ist die beständigste von den 3 Isomeren; ihre salzsaure Lösung kann ohne Veränderung eingedampft werden. Mit Platinchlorid versetzt, giebt sie, auch stark verdünnt, ein schwer lösliches Doppelsalz, das gelbe, rhombische Krystalle bildet und die Zusammensetzung: $(C_8H_{10}N_4 . HCl)_2PtCl_4$ hat

0,2542 Grm. gaben 0,0676 Grm. Pt = 26,59 % Pt, berechnet 26,47 %.

Um womöglich Einblick in die Constitution der drei Isomeren zu gewinnen, wurden folgende Versuche angestellt.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Verbindungen (in verdünnt schwefelsaurer Lösung) lieferte nur mit A ein positives Ergebniss; hierbei wurde eine orangerothe Fällung erhalten, die, aus Alkohol umkrystallirt, rhombische Prismen bildet; sie schmelzen unter Zersetzung bei 213°.

Nach der Analyse hat man es mit einem Spaltungs- und zugleich Condensations-Produkt zu thun, dem vielleicht die Zusammensetzung: $C_7H_6N_4$ zukommt. Ueber die nähere Constitution lässt sich Nichts sagen.

0,1149 Grm. gaben 0,2415 Grm. CO_2 und 0,0525 Grm. H_2O.
0,1346 Grm. gaben 0,2823 Grm. CO_2 und 0,061 Grm. H_2O.
0,0789 Grm. lieferten 25 Ccm. N bei 6° und 753 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_7H_6N_4$:	Gefunden:	
C	57,53	57,32	57,20 %
H	4,11	5,07	5,05 „
N	38,36	38,25 %.	

Noch besser, zumal im Hinblick auf den Wasserstoffgehalt stimmt die Formel $(C_7H_7N_4)_2$, der 57,14 % C, 4,76 % H, 38,10 % N entsprechen.

Durch Wechselwirkung mit Diazobenzolsulfat lieferte die obige Verbindung B eine gelbe Verbindung, die, aus Alkohol

oder Aceton umkrystallisirt, schöne Nadeln von 167° Schmelzp. bildete. Letzterer, sowie das Aussehen dieses Körpers liessen vermuthen, dass das Phenylhydrazon-Cyanaceton (s. oben S. 94) entstanden sei; die Analyse brachte die Gewissheit, dass dem so sei.

0,2787 Grm. gaben 0,6561 Grm. CO_2 und 0,1229 Grm. H_2O.
0,1564 Grm. lieferten 29,6 Ccm. N bei 6° und 752 Mm. Bar.

	Berechnet für $\begin{matrix}CH_3CO\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix}$:	Gefunden:
C	64,2	64,21 %
H	4,8	4,90 „
N	22,46	22,80 „ .

Eine von den drei isomeren Verbindungen (A, B, C) besitzt, nach der Entstehungsweise aus Diacetonitril zu schliessen, gewiss die Constitution: $\begin{matrix}CH_3C=N-N=CCH_3\\ \dot{C}H_2CN \quad \dot{C}H_2CN\end{matrix}$, ist also das Azin[1]) des Cyanacetons, dessen Bildung aus 2 Mol. Diacetonitril und 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak erfolgt:

$$2\begin{matrix}CH_3C=NH\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix} + H_2N-NH_2 = 2NH_3 + \begin{matrix}CH_3C=N-N=CCH_3\\ \dot{C}H_2CN \quad \dot{C}H_2CN\end{matrix}.$$

Ob von dieser Verbindung etwa eine tautomere Form existirt, oder ob die Condensation zwischen Diacetonitril und Hydrazin auch in anderer Weise vor sich geht, lässt sich bislang nicht entscheiden. Es wäre z. B. wohl denkbar, dass zuerst das normale Hydrazon des Cyanacetons entsteht, welches sich nach folgender Gleichung unter Ammoniakabspaltung mit Diacetonitril vereinigt:

$$\begin{matrix}CH_3C=N.NH_2\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2CN\\ \dot{C}(NH)''.CH_3\end{matrix} = H_3N + \begin{matrix}CH_3C=N-\!\!-CHCN\\ \dot{C}H_2CN \quad \dot{C}(NH)''.CH_3\end{matrix}.$$

Die bisherigen Versuche gewähren noch keinen Einblick in die Constitution der drei isomeren Produkte der Reaction von Hydrazin auf Diacetonitril. — Die mit anderen Dinitrilen und Hydrazin angestellten Versuche haben bislang kein bestimmtes Ergebniss geliefert.

---

[1]) Vergl. Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] **44**, 161 ff., über Ketazine.

6. Einwirkung von Benzaldehyd auf Diacetonitril.

Die Wechselwirkung beider Körper wurde in Eisessiglösung unter Zufügen von Salzsäure vorgenommen, und zwar so, dass 1 Mol. Diacetonitril, in der 4 fachen Menge Eisessig gelöst, mit etwa $1^1/_2$ Mol. Benzaldehyd vermischt wurde, worauf allmählicher Zusatz von rauchender Salzsäure (etwas mehr als 1 Mol. HCl) erfolgte. Sofort machte sich eine Reaction bemerklich, sowohl durch Wärmeentwicklung, als durch Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der sich allmählich vermehrte. Nach mehrtägigem Stehen filtrirt, mit Wasser zur Entfernung des Chlorammoniums gewaschen, stellt derselbe weisse Nadeln dar, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 205°—206° schmelzen; sie sind in Wasser nicht, in Aether und Benzol schwer löslich. Wie sich aus der Analyse dieser Verbindung ergiebt, ist sie aus 2 Mol. Diacetonitril und 1 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von Ammoniak und Wasser (je 1 Mol.) entstanden:

$$2C_4H_6N_2 + C_7H_6O = C_{15}H_{13}N_3 + NH_3 + H_2O.$$

0,1495 Grm. gaben 0,4155 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O.
0,3194 Grm. gaben 0,8924 Grm. CO_2 und 0,1406 Grm. H_2O.
0,2065 Grm. lieferten 30,6 Ccm. N bei 8° und 756 Mm. Druck.
0,342 Grm. lieferten 51,8 Ccm. N bei 14° und 761 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	76,60	75,8	76,2 %
H	5,53	5,6	4,9 „
N	17,87	17,8	17,8 „.

Bei der 2. Verbrennung ging eine geringe Menge Wasser durch Versehen verloren; die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

Angesichts der Neigung des Diacetonitrils, sich leicht unter Austritt von Ammoniak zu der Base: $C_8H_9N_3$ (s. oben S. 87) zu condensiren, ist es nicht unwahrscheinlich, dass obiges Produkt $C_{15}H_{13}N_3$ aus gleichen Molekülen jener nascirenden Base und Benzaldehyd hervorgeht (unter Austritt von 1 Mol. Wasser). — Die noch unvollständigen Versuche, diese Ansicht zu begründen, sollen noch fortgesetzt werden.

Eine andere Verbindung entsteht, wenn Diacetonitril und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch Zusatz von wenig Natriumäthylat (in Alkohol gelöst) zur Condensation gebracht

werden. Das in Nadeln sich ausscheidende Produkt hatte nach dem Umkrystallisiren der Schmelzp. 201°—202°, gab aber bei der Analyse andere Zahlen, als die obige Verbindung:

C 70,65 % und 70,95 %,
H 6,97 „ und 7,1 „,
N 19,22 „ und 19,8 „.

Durch Behandeln desselben mit mässig verdünnter Schwefelsäure wurde es voluminös; abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dieser Körper schöne, bei 207° schmelzende Nadeln; er ist nach der Analyse identisch mit dem oben beschriebenen (Schmelzp. 205°—206°).

0,1055 Grm. gaben 0,2973 Grm. CO_2 und 0,0579 Grm. H_2O.
0,1004 Grm. lieferten 14,8 Ccm. N bei 11,5° und 754 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,60	76,8 %
H	5,53	6,05 „
N	17,87	17,4 „.

Zahlreiche Versuche, Diacetonitril mit andern Aldehyden (o- und m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd) sowohl durch Salzsäure, als Natriumäthylat zu condensiren, führten zwar zu gut krystallisirenden Verbindungen, jedoch liess sich bislang ein klares Bild der dabei sich abspielenden Vorgänge nicht gewinnen. Diese Versuche, sowie solche über die Condensation von Dinitrilen mit Ketonsäureester, Diketonen sind im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden.

Dass Benzaldehyd mit Benzoacetodinitril, das dem Diacetonitril analog zusammengesetzt ist, anders reagirt, ist weiter unten näher ausgeführt.

II. Di-propionitril[1]): $\begin{matrix} C_2H_5 . C : NH \\ \dot{C}H(CH_3)CN \end{matrix}$.

Dasselbe besteht nach meinen Versuchen nur in der einen Form: Tafeln von 47°—48° Schmelzp. Sein chemisches Verhalten ist, ausser in den unten citirten Abhandlungen, von Burns untersucht worden. Vergleicht man das Verhalten des Dipropionitrils mit dem des Di-acetonitrils, so zeigt sich mancher

[1]) Vergl. E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 38, 336; 39, 190. Hanriot u. Bouveault, Bull. [3] 1, 170 u. 548.

bedeutende Unterschied, trotz der gleichartigen Constitution beider Körper. Dass die Zersetzung derselben durch Wasser, Mineralsäuren verschieden verläuft, ist auf die Unbeständigkeit des aus Diacetonitril entstehenden Cyanacetons zurückzuführen, während das aus Di-Propionitril hervorgehende Cyandiäthylketon beständiger ist. Das ungleiche Verhalten beider Dinitrile gegen Benzoylchlorid, sowie Hydroxylamin muss dagegen andere Ursachen haben.

Auch bei der Bearbeitung des Dipropionitrils in der beim Diacetonitril oben beschriebenen Richtung stösst man auf Verschiedenheiten, insofern sich nur schwierig oder gar nicht fassbare Produkte gewinnen lassen. So konnten weder durch Einwirkung von Halogenen, noch durch die von Chlorkohlensäureäther[1]), Phosgen, Carbanil, Benzaldehyd brauchbare Verbindungen erzielt werden. Auch Hydrazin (in Form des Sulfats, sowie als Hydrat in Lösung) lieferte kein Produkt, während es mit grösster Leichtigkeit auf Diacetonitril reagirte. Nur die Wechselwirkung von Di-propionitril mit Diazobenzolchlorid führte zu einem bestimmten Ergebniss:

Durch Vermischen der weingeistigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung des Dinitrils mit wässrigem Diazobenzolchlorid entstand allmählich ein krystallinischer, gelber Niederschlag, der, nach Digeriren mit Aether, sich unter dem Mikroskop als einheitlich erwies: Prismen von 151° Schmelzp., deren Analysen auf die Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}N_4$ annähernd stimmten.

0,152 Grm. gaben 0,378 Grm. CO_2.
0,215 Grm. gaben 0,536 Grm. CO_2 und 0,111 Grm. H_2O.
0,2085 Grm. lieferten 45,4 Ccm. N bei 14° und 766 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4$:	Gefunden:	
C	67,30	67,8	68,0 %
H	6,55	—	5,8 „
N	26,15	—	25,8 „.

[1]) In gleicher Weise, wie Diacetonitril, mit Chlorkohlensäureäther im Rohr auf 100° erwärmt, reagirte Dipropionitril scheinbar ähnlich, doch löste sich das zuvor mit Aether behandelte Produkt klar in Wasser und enthielt ausser Chlorammonium das Salz einer flüchtigen, stark narkotisch riechenden Base, die bisher nicht zu gewinnen war. Im Rohr war sehr starker Druck.

Die Entstehung einer solchen Verbindung erhellt aus der Gleichung:

$$C_6H_{10}N_2 + C_6H_5N_2Cl = HCl + C_{12}H_{14}N_2.$$

Bei einem zweiten und dritten Versuche wurde ein ähnliches, jedoch in Aether leichter lösliches Produkt gewonnen, das aus Alkohol in braunen, glänzenden Nadeln von 149° Schmelzpunkt bildete. Nach seinem Stickstoffgehalt scheint es gleich zusammengesetzt zu sein:

0,206 Grm. gaben 46,2 Ccm. N bei 15° und 751 Mm. Bar. = 25,95 % N, berechnet 26,15 %.

Da diese Verbindungen von Salzsäure nicht verändert werden, entspricht vielleicht ihre Constitution folgender Formel:

$$\begin{array}{l} C_2H_5C{=}N \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ CH_3 . C{-}N . NHC_6H_5. \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \end{array}$$

III. Acetopropio-dinitril, wahrscheinlich

$$CH_3 . C(NH)$$
$$CH(CH_3)CN'$$

also Imidoacetylpropionitril, ist auf meine Veranlassung von O. Probst dargestellt und untersucht worden.[1])

Dasselbe, zwischen Di-aceto- und Di-propionitril stehend, bildet sich unter geeigneten Bedingungen durch Behandeln eines in vierfacher Menge Aether gelösten Gemisches von gleichen Molekülen Aceto- und Propionitril mit Natrium (resp. 12,3 Grm., 16,5 Grm. und 9 Grm.). Der Niederschlag wird, wie bei Darstellung des Diacetonitrils in Wasser eingetragen; man schüttelt dann mit Aether aus, der ein braunes Oel hinterlässt, das nach mehrtägigem Stehen gut ausgebildete Krystalle (Würfel) ausscheidet.[2]) Diese, mit wenig Wasser gewaschen

[1]) Bezüglich der Einzelheiten vergl. seine Dissertation: „Zur Kenntniss der dimolekularen Nitrile", Leipzig 1894.

[2]) Das Verhalten des schliesslich bleibenden Oeles lehrte, dass es ein Gemisch von Diaceto- und Dipropionitril ist, deren Bildung aus den angewandten Nitrilen sich ohne Weiteres versteht. Durch Kochen mit Wasser wurden daraus die gleichen Produkte erhalten, wie bei Anwendung der beiden Dinitrile: als flüchtige Verbindungen Ammoniak, Blausäure, Cyandiäthylketon, und im Rückstand der aus Diacetonitril hervorgehende Körper $C_8H_8N_2O$ (gefunden C = 65,09 %, H = 5,8 %, N = 18,72 %, berechnet C = 64,86 %, H = 5,4 %, N = 18,9 %).

und aus Alkohol umkrystallisirt, haben den Schmelzp. 113° und die Zusammensetzung des Acetopropiodinitrils: $C_5H_8N_2$.

0,112 Grm. gaben 0,2578 Grm. CO_2 und 0,089 Grm. H_2O.
0,1106 Grm. lieferten 26,8 Ccm. N bei 6° und 752 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_5H_8N_2$:	Gefunden:
C	62,50	62,75 %
H	8,34	8,82 „
N	29,16	29,20 „.

Aus dem Acetopropiodinitril ein Oxim (mittelst Hydroxylamin) zu gewinnen, gelang nicht. Auch der Versuch, durch Zersetzung des Acetopropiodinitrils mit kochendem Wasser Aufschluss zu gewinnen, ob dasselbe sich wie Diaceto- oder wie Dipropio-nitril verhielte, führte zu keinem bestimmten Ergebniss.

Mit Benzoylchlorid wurde ein Monobenzoylderivat erhalten unter gleichen Bedingungen, bei denen Diacetonitril ein Dibenzoylderivat[1]) lieferte. Das aus heissem Weingeist umkrystallisirte Produkt bildet weisse Nadeln von 98°—100° Schmelzpunkt.

0,1013 Grm. gaben 0,2667 Grm. CO_2 und 0,0586 Grm. H_2O.
0,1022 Grm. lieferten 12 Ccm. N bei 11° und 763 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_5H_7(COC_6H_5)N_2$:	Gefunden:
C	72,00	71,80 %
H	6,00	6,42 „
N	14,00	14,05 „.

Hiernach scheint das Acetopropiodinitril sich dem Dipropionitril analog zu verhalten; doch ist das obige Benzoylderivat gegen Kalilauge unbeständig, spaltet Ammoniak und Benzoësäure ab, während das Benzoyldipropionitril nach Burns (a. a. O. S. 107) dadurch nicht verändert wird.

IV. Benzoacetodinitril: $\begin{matrix} C_6H_5C(NH) \\ CH_2CN \end{matrix}$, von Holtzwart zuerst dargestellt, ist sodann von Burns[2]) in seinem Verhalten zu Benzoylchlorid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin erforscht worden.

Das Benzoacetodinitril verhält sich dem ganz gleichartig

[1]) Burns, a. a. O. S. 112.
[2]) A. a. O. S. 119 ff., 123, 132

constituirten Di-acetonitril: $\begin{matrix}CH_3C(NH)\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix}$ zwar in manchen Fällen ähnlich, bei mehreren Reactionen jedoch verschieden, wie sich dies schon in seinen Umwandlungen durch Benzoylchlorid, salzsaures Hydroxylamin gezeigt hat (Burns).

Auch gegen Wasser verhält es sich anders, als Diacetonitril: von siedendem Wasser wird es kaum angegriffen; erst durch Erhitzen auf 120°—130° (im Einschlussrohr) erfährt es Zerlegung in Ammoniak und Cyanacetophenon, welches zum Theil sich unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Acetophenon spaltet:

$$\begin{matrix}C_6H_5C(NH)\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix} + H_2O = NH_3 + \begin{matrix}C_6H_5CO\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C_6H_5CO\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix} + 2H_2O = NH_3 + CO_2 + \begin{matrix}C_6H_5CO\\ \dot{C}H_3\end{matrix}.$$

Blausäure bildet sich dabei gar nicht. — Verdünnte Mineralsäuren bewirken schon bei gewöhnlicher Temperatur die Umwandlung des Benzoacetodinitrils in Cyanacetophenon (80° Schmelzpunkt) und Ammoniak.

Mit Carbanil in Benzollösung erhitzt, verbindet sich das Benzoacetodinitril erst bei erhöhter Temperatur: 125°. Die abgeschiedenen Nadeln, aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen gegen 192°, lösen sich weder in Säuren, noch in Alkalien.

0,1099 Grm. gaben 0,2932 Grm. CO_2 und 0,0537 Grm. H_2O.
0,0929 Grm. gaben 12,9 Ccm. N bei 12° und 741 Mm. Bar.

Berechnet für $\begin{matrix}C_6H_5CNH\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix}.C_6H_5NCO$		Gefunden:
C	73,00	72,71 %
H	4,94	5,40 „
N	16,00	16,06 „.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Benzoacetodinitril in alkoholischer Lösung bis zur Sättigung schieden sich Krystalle aus, die als Chlorammonium erkannt wurden; das mit Wasser vermischte Filtrat gab eine weisse Fällung, die mit alkoholischer Natronlauge erhitzt, lange, weisse Nadeln von 144° Schmelzp. lieferte. Nach der Analyse ist diese Verbindung, analog der aus Diacetonitril durch Kochen mit Wasser

erhaltenen, durch Condensation von 2 Mol. Cyanacetophenon unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden:

$$2C_6H_5.CO.CH_2CN = H_2O + C_{18}H_{12}N_2O.$$

0,1916 Grm. gaben 0,5542 Grm. CO_2 und 0,0892 Grm. H_2O.
0,2027 Grm. gaben 0,5913 Grm. CO_2 und 0,1006 Grm. H_2O.
0,2203 Grm. lieferten 19,5 Ccm. N bei 10° und 763 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O$:	Gefunden:	
C	79,40	78,90	79,50 %
H	4,41	5,15	5,50 „
N	10,30	10,64	— .

Gegen Diazobenzolchlorid zeigt das Benzoacetodinitril ein dem Diacetonitril ähnliches Verhalten, insofern unter den oben (S. 93) angegebenen Bedingungen besonders leicht die Verbindung: $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C(N_2HC_6H_5)CN \end{matrix}$, also Phenylhydrazoncyanacetophenon entsteht. Die allmählich ausgeschiedene braune Masse liefert durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol schöne gelbe, bei 135° schmelzende Nadeln. Diese Verbindung hat die Eigenschaften einer Säure, löst sich mit gelber Farbe in Ammoniak, bildet ein in Nädelchen krystallisirendes Silbersalz. Um zu prüfen, ob etwa das Hydrazon in zwei Modificationen besteht (vergl. S. 95), wurde seine Lösung in Alkali theils mit Salzsäure, theils mit Kohlensäure gefällt: in beiden Fällen bildete sich die gleiche Verbindung.

0,1485 Grm. derselben gaben 0,3945 Grm. CO_2 und 0,0685 Grm. H_2O
0,123 Grm. lieferten 18,4 Ccm. N bei 20° und 756 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
C	72,3	72,3 %
H	4,5	5,0 „
N	16,9	17,0 „.

Mit Benzaldehyd condensirt sich das Benzoacetodinitril unter Austritt von Wasser zu einem sauerstofffreien Produkte, vielleicht nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5C(NH) \\ CH_2CN \end{matrix} + C_6H_5COH = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5CN \\ \diagdown\!\diagup CHC_6H_5 \\ CH.CN \end{matrix}.$$

Es zeigt sich also ein anderes Verhalten, als bei der Wechselwirkung von Diacetonitril und Benzaldehyd (vergl. S. 101), obwohl unter den gleichen Bedingungen gearbeitet

wurde (in Eisessiglösung unter Zusatz von Salzsäure). Das Produkt: Benzyliden-Benzoacetodinitril ist in Wasser nicht, in Aether kaum, in Alkohol wenig löslich. Aus kochendem Weingeist krystallisirt es in rhombischen Blättchen, die bei etwa 260° schmelzen.

0,1235 Grm. gaben 0,3735 Grm. CO_2 und 0,0545 Grm. H_2O.
0,1175 Grm. lieferten 12,4 Ccm. N bei 20° und 746 Mm. Bar.

	Berechnet für $O_{16}H_{12}N_2$:	Gefunden:
C	82,75	82,50 %
H	5,18	4,90 „
N	12,07	11,85 „.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

Durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzoacetodinitril konnten bislang keine bestimmten Ergebnisse erzielt werden.

Salpetrige Säure, die zwar auf alle Dinitrile einwirkt, doch meist amorphe, unhandliche Produkte liefert, reagirt auf das in Alkohol gelöste Benzoacetodinitril unter Bildung krystallinischer Verbindungen: zunächst scheidet sich eine aus weissen, seideglänzenden Nadeln (von 151° Schmelzp.) bestehende Substanz ab. Nach ihrem Verhalten: Abspaltung von salpetriger Säure und weitere Zersetzung durch Säuren sowie nach der Analyse[1]) kann man diese Verbindung als salpetrigsaures Salz des durch Nitrosirung des Benzoacetodinitrils entstandenen Körpers: $\begin{matrix} C_6H_5CN.NO \\ C(NOH)CN \end{matrix}$ betrachten.[2])

Seine Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure steht mit dieser Auffassung im Einklange: unter Entwicklung von salpetriger Säure entsteht nämlich eine als Isonitrosocyanacetophenon zu betrachtende Verbindung gemäss folgender Gleichung:

---

[1]) Die Originalzahlen sind mir durch ein unbegreifliches Versehen abhanden gekommen.

[2]) Versetzt man die wässrige Lösung des salpetrigsauren Salzes (Schmelzp. 151°) mit starker Kalilauge, so fällt ein Salz nieder, das, aus Weingeist umkrystallisirt, Blättchen bildet und, nach der Analyse, 16,36 % K enthält. Die Verbindung: $\begin{matrix} C_6H_5C:N.NO \\ C(NOK)''CN \end{matrix}$ enthält 16,25 % K.

$$\underbrace{\begin{matrix}C_6H_5C:N.NO\\ \dot{C}(NOH)CN\end{matrix}.NO_2H}_{\text{Salpetrigsaures Salz}} + HCl + 2H_2O =$$

$$2NO_2H + NH_4Cl + \underbrace{\begin{matrix}C_6H_5CO\\ \dot{C}(NOH)CN\end{matrix}}_{\begin{matrix}\text{Isonitrosocyan-}\\ \text{acetophenon.}\end{matrix}}$$

Man dampft die Säure ab und extrahirt den Rückstand mit Benzol, aus dem die neue Verbindung in Rosetten von 122° Schmelzp. krystallisirt.

	Berechnet für $\begin{matrix}C_6H_5CO\\ \dot{C}(NOH)CN\end{matrix}$:	Gefunden:
C	62,05	61,5 %
H	3,41	3,8 „
N	15,91	16,2 „.

Diese Isonitrosoverbindung löst sich leicht in Alkalien, Ammoniak, bildet ein Silbersalz: $C_6H_5CO.C(NOAg)CN$, das frisch gefällt, tief roth, getrocknet hell rosa ist (gefunden Ag = 38,15%, berechnet 38,4%). Fügt man zu der schwachweingeistigen Lösung obiger Verbindung Ferrosulfatlösung, so entsteht eine schön tiefblaue Färbung, resp. Fällung (in Aether löslich).

V. Benzopropiodinitril: $\begin{matrix}C_6H_5C(NH)\\ \dot{C}H(CH_3)CN\end{matrix}$.

Zur Ergänzung meiner früheren Angaben[1]) sei bemerkt, dass das Benzopropiodinitril, in alkoholischer Lösung mit wässrigem, salzsaurem Hydroxylamin zusammengebracht, sofort ein Produkt der erwarteten Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_2O$ liefert, das jedoch nicht das Oxim, sondern das isomere Phenylmethylisoxazolonimid ist, da es durch Salzsäure zerlegt, kein Hydroxylamin abspaltet, und mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung ein Salz bildet.

Die Verbindung: $C_{10}H_{10}N_2O$ krystallisirt in Nadeln von 92° Schmelzpunkt (gefunden 16,5% N, 5,86% H, berechnet 16,1% N und 5,75% H). Das erwähnte Salz hat die Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_2O.HCl$ (gefunden 16,65% Cl, berechnet 16,85% Cl).

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 189.

VI. p-Toluacetodinitril: $\begin{matrix} C_6H_4(CH_3).C(NH) \\ \dot{C}H_2CN \end{matrix}$, ist von O. Probst[1]) zum Gegenstand eingehender Versuche gemacht, über die hier kurz berichtet wird. — Zur Gewinnung der Verbindung wurden 12 Grm. Acetonitril und 17,5 Grm. p-Tolunitril, in 75 Grm. Aether gelöst, mit 7 Grm. Natriumpulver behandelt; der nach mehrstündigem Erwärmen gebildete ziegelrothe Niederschlag wird filtrirt, in Alkohol eingetragen, sodann Wasser zugefügt, worauf sich das Toluacetodinitril in gelb gefärbten Prismen ausschied. Durch Lösen in wenig heissem Alkohol erhält man dasselbe in prachtvollen, breiten Prismen: Schmelzpunkt 108°. Es ist in heissem Wasser wenig, jedoch unzersetzt löslich, in Aether, Benzol sehr leicht löslich, gegen Alkalien, alkoholisches Ammoniak sehr beständig.

0,137 Grm. gaben 0,3808 Grm. CO_2 und 0,0793 Grm. H_2O.
0,1288 Grm. gaben 19,8 Ccm. N bei 15° und 753 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$:	Gefunden:
C	75,94	75,80 %
H	6,32	6,43 „
N	17,72	17,83 „.

Durch Erhitzen dieses Dinitrils mit verdünnter Salzsäure (am besten kurz auf 110°) wird es unter Ausscheidung von Ammoniak in das recht beständige Cyanmethyl-p-tolylketon: $C_6H_4(CH_3).CO.CH_2CN$ umgewandelt, welches aus Weingeist in feinen Prismen von 104°—105° Schmelzpunkt krystallisirt; es besitzt, zumal in der Wärme, einen angenehmen aromatischen Geruch.

0,1796 Grm. lieferten 12,8 Ccm. N bei 8° u. 756 Mm. Bar. = 8,6 % N, berechnet 8,8 % N.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt in wässrig-alkoholischer Lösung leicht auf p-Toluacetodinitril ein; aus der allmählich citronengelb gewordenen Flüssigkeit setzt sich das Oxim des Cyanmethyltolylketons: $\begin{matrix} C_6H_4(CH_3)C(NOH) \\ \dot{C}H_2CN \end{matrix}$ in wohl ausgebildeten Krystallen ab, die am reinsten aus Benzol in weissen, monoklinen (?) Rhomben von 150°—151° Schmelzpunkt krystallisiren.

---

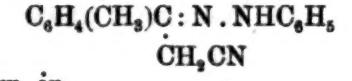
[1]) S. dessen schon citirte Inauguraldissertation (Leipzig) S. 15 ff.

0,0989 Grm. gaben 0,2508 Grm. CO_2 und 0,0558 Grm. H_2O.
0,1008 Grm. gaben 13,9 Ccm. N bei 11° und 749 Mm. Bar.

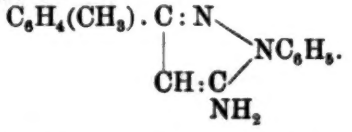
	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	69,00	69,15 %
H	5,75	6,25 „
N	16,10	16,20 „.

Unerwarteter Weise wird diese Verbindung durch Erwärmen mit Salzsäure unter Bildung von Hydroxylamin und Cyanmethyltolylketon zersetzt, so dass man dasselbe als Oxim des letzteren betrachten darf. Es ist dies um so auffallender, als das Benzoacetodinitril mit Hydroxylamin nicht das entsprechende Oxim zu bilden vermag, sondern direct in das isomere Phenylisoxazolonimid übergeht.[1]) Das p-Toluacetodinitril verhält sich also dem Diacetonitril ähnlich.

Essigsaures Phenylhydrazin wirkt auf p-Toluacetodinitril leicht ein; das durch Zusatz von Weingeist und Erhitzen in Lösung gebrachte Produkt bildet, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende Blättchen, die gegen 169° schmelzen. Sie haben die erwartete Zusammensetzung des Phenylhydrazons; doch ist wegen der grossen Beständigkeit dieser Verbindung gegen Salzsäure anzunehmen, dass ein isomerer Körper, vielleicht Tolylphenylamidopyrazol vorliegt:



kann sich umlagern in



0,103 Grm. desselben gaben 0,2912 Grm. CO_2 und 0,592 Grm. H_2O.
0,108 Grm. lieferten 15,6 Ccm. N bei 15° und 752 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C	77,12	77,10 %
H	6,02	6,38 „
N	16,86	16,73 „.

Durch Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes p-Toluacetodinitril entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich als Gemenge von Monobrom-Toluacetodinitril und von bromwasserstoffsaurem Toluacetodinitril erwies. Letzteres blieb beim Behandeln mit kochendem Benzol

[1]) Vergl. Burns, dies. Journ. [2] 47, 123.

ungelöst, während das Bromderivat aufgenommen wurde und sich in Prismen von 164° Schmelzpunkt ausschied. Leichter und reichlicher entsteht dieselbe Verbindung durch Digeriren von fein gepulvertem Toluacetodinitril mit Bromwasser.

0,1054 Grm. gaben 0,1954 Grm. CO_2 und 0,0378 Grm. H_2O.
0,1298 Grm. lieferten 13,2 Ccm. N bei 16° und 751 Mm. Bar.
0,1121 Grm. gaben 0,0894 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_9BrN_2$:	Gefunden:
C	50,63	50,56 %
H	3,80	3,98 „
N	11,81	11,71 „
Br	33,76	33,93 „.

Das in Benzol ungelöste Salz erwies sich durch seinen Stickstoffgehalt (11,98 % gefunden, 11,7 % berechnet), sowie namentlich durch sein Verhalten zu wässrigem Ammoniak, das daraus Bromwasserstoff fortnimmt und Toluacetodinitril bildet, als Salz des letzteren $\begin{matrix} C_6H_4(CH_3)C.NH \\ \dot{C}H_2CN \end{matrix} \cdot HBr$.

Das Monochlor-toluacetodinitril: $C_{10}H_9ClN_2$, lässt sich, gleich dem Chlordiacetonitril, durch Erwärmen des Toluacetodinitrils mit einem Brei überschüssigen Chlorkalks, unter allmählichem Zufügen von Weingeist gewinnen, jedoch in geringer Ausbeute. Die aus dem Filtrate abgeschiedenen Nadeln, aus Benzol umkrystallisirt, bildeten dann Blättchen und schmolzen gegen 149°.

0,1208 Grm. gaben 0,277 Grm. CO_2 und 0,0522 Grm. H_2O.
0,1034 Grm. lieferten 13 Ccm. N bei 18° und 755 Mm. Bar.
0,1698 Grm. gaben 0,1278 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_9ClN_2$:	Gefunden:
C	62,50	62,53 %
H	4,68	4,80 „
N	14,58	14,42 „
Cl	18,24	18,42 „.

Das Brom, resp. Chlor, ist in obigen Verbindungen ziemlich fest gebunden; es bleibe dahingestellt, wie es fungirt. Ich halte es für wahrscheinlich, dass das Halogen mit Stickstoff zu Chlorimid (NCl) verbunden ist.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Toluacetodinitril in ätherischer Lösung und Behandeln des Produktes

mit wässrigem Ammoniak entsteht das Monobenzoylderivat: $C_{10}H_9(COC_6H_5)N_2$, das aus Alkohol in Gruppen hübscher Nadeln von etwa 179° Schmelzpunkt krystallisirt.

0,1124 Grm. gaben 0,3205 Grm. CO_2 und 0,055 Grm. H_2O.
0,0911 Grm. lieferten 8,3 Ccm. N bei 12° und 753 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	77,86	77,76 %
H	5,34	5,43 „
N	10,68	10,76 „.

Wie gegen Benzoylchlorid, so zeigt das p-Toluacetodinitril gegen Diazobenzolchlorid und Benzaldehyd ein analoges Verhalten, wie das Benzoacetodinitril (vergl. S. 107). Das mit Diazobenzolsalz erhaltene Produkt:

$$C_6H_4(CH_3).\dot{C}O$$
$$\dot{C}(N_2HC_6H_5).CN'$$

also Phenylhydrazoncyanmethyltolylketon, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, gelben Nadeln von 152°—153° Schmelzp., ist eine Säure.

0,0952 Grm. gaben 0,2544 Grm. CO_2 und 0,0454 Grm. H_2O.
0,1022 Grm. lieferten 13,8 Ccm. N bei 14° und 762 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O$:	Gefunden:
C	73,00	72,88 %
H	4,94	5,29 „
N	15,96	15,93 „.

Das mittelst Benzaldehyd in gleicher Weise, wie aus Benzoacetodinitril, aus dem Toluacetodinitril erhaltene Benzylidenderivat: $C_{10}H_8(CH.C_6H_5)''N_2$ bildet weisse, rhombische Krystalle, die gegen 215° unter Zersetzung schmelzen.

0,1038 Grm. gaben 0,3156 Grm. CO_2 und 0,0534 Grm. H_2O.
0,1056 Grm. lieferten 10,2 Ccm. N bei 14° und 754 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	82,93	82,92 %
H	5,69	5,71 „
N	11,38	11,27 „.

VII. p-Tolupropiodinitril[1]): $C_6H_4(CH_3)\dot{C}(NH)$
$\dot{C}H(CH_3)CN'$

wie das unter VI. beschriebene Produkt, aus p-Tolunitril und Propionitril dargestellt, bildet, aus Benzollösung mit Petroläther gefällt, Krystalle von 98°—99° Schmelzp.

[1]) Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von B. Riss.

0,1236 Grm. lieferten 0,3472 Grm. CO_2 und 0,0792 Grm. H_2O.
0,0996 Grm. gaben 14,4 Ccm. N bei 16° und 742 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$:	Gefunden:
C	76,74	76,61 %
H	6,98	7,12 „
N	16,28	16,44 „.

Durch Zusammenbringen von Tolupropiodinitril mit salzsaurem Hydroxylamin in weingeistiger Lösung entsteht eine ölige, bald erstarrende Masse; aus Alkohol krystallisirt, bildet das Produkt weisse Prismen von 134° Schmelzp. und hat die erwartete Zusammensetzung: $C_{11}H_{12}N_2O$. Jedoch ist diese Verbindung nach ihrem Verhalten zu concentrirter Salzsäure, die kein Hydroxylamin, sondern Ammoniak abspaltet, nicht das Oxim:

$$C_6H_4(CH_3)C:NOH$$
$$\dot{C}HCH_3CN'$$

sondern das isomere Isoxazolonimid: somit zeigt sich hier trotz der analogen Constitution ein auffallender Unterschied zwischen dem p-Toluacetodinitril einerseits, dem Benzoaceto- und dem p-Tolupropiodinitril anderseits (vgl. S. 111).

0,1176 Grm. des Körpers lieferten 15,8 Ccm. N bei 16° u. 734 Mm. Bar. = 15,12 % N, berechnet 14,9 %.

VIII. Di-Phenacetonitril (Di-benzylcyanid):

$$C_6H_5CH_2.C(NH)$$
$$\dot{C}H.(C_6H_5)CN'$$

Dasselbe ist auf zweierlei Weise dargestellt worden, lässt sich aber schwierig in reinem Zustande gewinnen, da es kaum zum Krystallisiren zu bringen ist und sich beim Destilliren zersetzt. Einmal entsteht das Di-Phenacetonitril durch Einwirkung von feinpulverigem Natrium auf eine absolut ätherische Lösung von Benzylcyanid.[1]) Der schmierige Niederschlag, nach Zusatz von viel Ligroïn filtrirt, liefert, in verdünnte Essigsäure eingetragen, ein Oel[2]), welches nach dem Trocknen bei 100° wesentlich das gesuchte Dinitril war, wie eine Stickstoffbestimmung und sein chemisches Verhalten klar erwiesen.

[1]) Von O. Probst untersucht; vergl. dessen Dissertation, Leipzig 1894, S. 32 ff.

[2]) Zuweilen entstehen kleine Mengen eines festen, bei 212°—215° schmelzenden Körpers: $C_{28}H_{30}N_2$, vielleicht Benzyl-Diphenacetonitril (s. Probst S. 33).

0,1752 Grm. lieferten 17,6 Ccm. N bei 18° und 761 Mm. Dr. = 11,61% N, berechnet auf $C_{16}H_{14}N_2$ 11,95%.

Beim Versuche, das Oel unter stark vermindertem Druck zu destilliren, zerlegt es sich partiell: bei 190° ging ein farbloses Liquidum über, das sich als Benzylcyanid auswies, bei 250° ein trübes Oel, das neben Zersetzungsprodukten unverändertes Di-Phenacetonitril enthielt.

Das chemische Verhalten des obigen Oels lässt keinen Zweifel übrig, dass es Diphenacetonitril ist. Mit alkoholisch-wässriger Lösung von salzsaurem Hydroxylamin erwärmt, liefert es ein charakteristisches Iso-Oxim: $C_{16}H_{14}N_2O$, das in langen Spiessen von 107° Schmelzp. krystallisirt und sich identisch erweist mit der aus dem Keton: $C_6H_5CH_2.CO.CH.(C_6H_5)CN$ mit Hydroxylamin gewonnenen Verbindung.

Dieses Keton, Phenaceto-benzylcyanid, ist von G. Schickler[1]) zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht worden; es wurde durch Condensation von Phenylessigsäureester und Benzylcyanid mittelst Natriumäthylat leicht in weissen, bei 85°—86° schmelzenden Krystallen gewonnen. Dasselbe zeigt das Verhalten der α-Cyanketone, insbesondere — was für die vorliegenden Versuche wichtig ist — lässt es sich durch Einwirkung von Ammoniakgas bei 170° unter Austritt von Wasser in das oben beschriebene Di-Phenacetonitril umwandeln. Dass letzteres durch Behandeln mit verdünnter heisser Salzsäure in das obige Keton übergeht, sei hier noch erwähnt.

IX. Benzophenacetodinitril[2]) (Imidobenzoylbenzylcyanid):

$$C_6H_5C(NH)$$
$$CH(C_6H_5)CN$$

Dasselbe entsteht leicht aus dem entsprechenden Keton: C_6H_5CO / $CH(C_6H_5)CN$, dem α-Cyandesoxybenzoïn, durch Einwirkung von Ammoniak (vergl. die Bildung des Diphenacetonitrils

[1]) S. dessen Dissertation, Leipzig, 1894.

[2]) Von R. Walther dargestellt und in seiner Dissertation: Ueber die Condensation aromatischer Säureester mit Cyaniden, Leipzig, 1894 S. 24, näher beschrieben.

vor. S). Dieses Keton, durch Condensation von Benzoësäureester mit Benzylcyanid mittelst Natriumäthylat leicht zu erhalten, krystallisirt, am besten aus Petroläther, in weissen, bei 87°—90° schmelzenden Nadeln; es reagirt leicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin unter Bildung gut krystallisirender Verbindungen der erwarteten Zusammensetzung.

Das Produkt der Einwirkung von Ammoniakgas auf das geschmolzene, bis auf 170° erhitzte Keton liefert durch Krystallisiren aus Alkohol weisse, glänzende Blättchen von 146° Schmelzp.; die Zusammensetzung dieses Dinitrils:

$$\begin{matrix} C_6H_5CNH \\ CH(C_6H_5)CN \end{matrix},$$

ergiebt sich aus der Analyse und aus der glatten Umwandlung desselben in Cyandesoxybenzoïn durch Behandeln mit verdünnter, warmer Salzsäure.

0,1246 Grm. gaben 0,3745 Grm. CO_2 und 0,0704 Grm. H_2O.
0,103 Grm. lieferten 11,0 Ccm. N bei 15° und 753 Mm. Dr.
0,1512 Grm. lieferten 16,0 Ccm. N bei 14° und 757 Mm. Dr.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	81,88	81,95 %	—
H	5,42	6,2 „	—
N	12,70	12,4	12,4 %.

Wenn auch in vorstehender Untersuchung, sowie in früheren Abhandlungen, das chemische Verhalten der verschiedenen Dinitrile in seiner Mannigfaltigkeit an zahlreichen Beispielen dargelegt ist, so fehlt doch noch Manches zum Ausbau dieses Gebietes; die grosse Reactionsfähigkeit der Dinitrile ist noch nicht zu Ende erforscht.

Als ein bemerkenswerthes Ergebniss der Versuche sei die Verschiedenheit einiger, völlig gleichartig constituirter Dinitrile in ihrem Verhalten gegen die gleichen Agentien hervorgehoben. Es sei nur daran erinnert, dass das Diacetonitril und das Benzoacetonitril, deren Formeln $\begin{matrix} CH_3C:NH \\ CH_2CN \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_5C:NH \\ CH_2CN \end{matrix}$ die analoge Zusammensetzung beider erkennen lassen, sich ganz verschieden gegen Wasser, Salzsäure, Benzoylchlorid, Hydroxylamin, sowie gegen Benzaldehyd und Hydrazin verhalten.

Wenn auch einige dieser Wirkungen sich durch die

Neigung des Diacetonitrils, in Condensationsprodukte überzugehen, erklären lassen, so müssen doch andere, namentlich die verschiedene Wirkung des Benzoylchlorids und des Hydroxylamins, auf die Function, die von den Radicalen Methyl und Phenyl ausgeübt wird, zurückgeführt werden. Ganz überraschend ist wiederum die Bildung des Oxims aus p-Tolucetodinitril, während aus dem Benzoacetodinitril unter gleichen Bedingungen das dem Oxim isomere Isoxazolonimid entsteht. — Hier bieten sich der Forschung noch manche wichtige Probleme dar, deren strenge Erklärung bislang nicht möglich erscheint.

Dresden, Anfang März 1895.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

30. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoïn und Desoxybenzoïn;

von

Th. Curtius und **A. Blumer.**[1])

Hydrazinhydrat wirkt, so viel bis jetzt untersucht worden ist, nur sehr selten in der Art auf Ketokörper ein, dass der Ketosauerstoff durch die Gruppe $(NH.NH)''$ ersetzt wird. Nur Orthodiketone[2]), wie Benzil und Diacetyl, ferner Brenztraubensäure[3]) und vielleicht Isatin[4]) verhalten sich in dieser Weise. Wir vermutheten, dass im Benzoïn oder Desoxybenzoïn ebenfalls der Ketosauerstoff durch die Hydrazi- und weiter nach der Oxydation durch die Azogruppe vertreten werden könne. Wie die nachfolgenden Blätter zeigen, hat sich diese Ansicht nicht bestätigt.

Hydrazinhydrat und Benzoïn wirken nach der Gleichung:

---

[1]) Vergl. A. Blumer: „Hydrazinhydrat auf Benzoïn und Desoxybenzoïn", Dissert. Kiel 1893, Druck von Schmidt u. Klaunig.

[2]) Dies. Journ. [2] 44, 168. [3]) Das. S. 556. [4]) Das. S. 188.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + N_2H_4.H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:(N_2H_2) \end{matrix} + 2H_2O$$

unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:(N_2H_2) \end{matrix}$$

auf einander ein.

An Stelle des Ketosauerstoffs ist die Gruppe $(N_2H_2)''$ getreten, die aus nachstehenden Gründen als $(N—NH_2)'$, nicht als $(NH—NH)''$ aufzufassen ist, sodass die Constitution der erhaltenen Verbindung in der Formel $\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.NH_2 \end{matrix}$ ihren Ausdruck findet und der Körper als Benzoïnhydrazin bezeichnet werden soll.

Charakteristisch für Benzoïnhydrazin ist ganz besonders die grosse Empfindlichkeit den verschiedensten Eingriffen gegenüber.

Quecksilberoxyd, welches die Hydrazigruppe $(NH—NH)''$ des Benzoylphenylhydrazimethylens[1]) nur langsam in die Azogruppe verwandelt, führt hier energische Oxydation unter Gasentwicklung und Verschmierung des wahrscheinlich entstehenden Tetrazons sofort herbei.

Verdünnte wässrige Mineralsäuren zerlegen den Körper in Hydrazinsalz und Benzoïn. Es gelingt überhaupt nicht, ein Salz dieses Hydrazins mit Mineralsäuren herzustellen. Gegen Alkalien besitzt Benzoïnhydrazin grössere Beständigkeit, obwohl auch hier verhältnissmässig leicht Diamid abgespalten wird. Fehling'sche Lösung, amoniakalische Silberlösung erleiden, letztere besonders leicht, Reduction.

An Stelle von Wasserstoff gelang es ein oder zwei Atome Natrium in die Verbindung einzuführen. Die Constitution dieser Salze wird sehr wahrscheinlich durch die Formeln

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.NHNa \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5.CH.ONa \\ | \\ C_6H_5.C:N.NHNa \end{matrix}$$

wiedergegeben.

Ebenso gelingt die Einführung eines Acetyls an Stelle

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 171.

von Wasserstoff mittelst Essigsäureanhydrids. Es entsteht Acetylbenzoïnhydrazin $\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.NH.CO.CH_3 \end{matrix}$.

Verhältnissmässig schwierig gelingt zuweilen die Condensation mit Aldehyden, welche durch anhaltendes Schütteln der Componenten in wässriger Suspension, oder auch durch directe Vereinigung und Stehenlassen in der Kälte ausgeführt wird. Die Körper sind schwierig zum Krystallisiren zu bringen, namentlich die Produkte der Vereinigung von Ketonen mit Benzoïnhydrazin.

Acetophenon und Aceton wirken auf Benzoïnhydrazin nur schwierig ein, selbst wenn man die Componenten direct zusammen erwärmt. Es gelang nicht, ein analysenreines Produkt darzustellen.

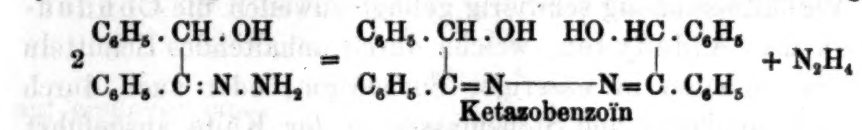
Eine höchst eigenthümliche Reaction erleidet Benzoïnhydrazin bei einer Reihe verschiedener Eingriffe, wie bei der Einwirkung von ätherischer oder alkoholischer Salzsäure, oder beim Erhitzen für sich. Alle diese Reactionen bringen im Wesentlichen dieselben Produkte hervor, wenn auch in wechselnden Mengenverhältnissen. Es entstehen zwei von einander sehr verschiedene Substanzen, von denen nur eine, was ihre Constitution betrifft, vollständig aufgeklärt werden konnte. Suspendirt man z. B. Benzoïnhydrazin in Aether und leitet Salzsäuregas ein, so gewinnt man aus der schnell roth werdenden Lösung eine prachtvoll krystallisirende, gelbe Substanz, welche als Bisbenzoylphenylazimethylen

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO & & OC.C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5.C=N-N=C.C_6H_5 \end{matrix}$$

erkannt wurde. In der Lösung befindet sich noch ein zweiter, sauerstofffreier, farbloser Körper, welcher wahrscheinlich in der Formel $\begin{matrix} C_6H_5.C=\!=\!=C.C_6H_5 \\ | \quad\quad\quad | \\ C_6H_5.C=N-N=C.C_6H_5 \end{matrix}$ seinen Ausdruck findet. Im Rückstand sind reichliche Mengen von Salmiak, nicht, wie man erwarten sollte, von salzsaurem Hydrazin enthalten, welch' letzteres durch verdünnte, wässrige Salzsäure aus Benzoïnhydrazin erfahrungsgemäss abgespalten werden kann. Durch Erhitzen von Benzoïnhydrazin für sich entstehen unter reich-

licher Ammoniakentwicklung dieselben beiden Körper. Ebenso durch anhaltendes Kochen mit Alkohol.

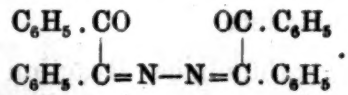
Eigentlich hätte man nur die Bildung des dem Benzoïnhydrazin entsprechenden Ketazins im Sinne der Gleichung:



Ketazobenzoïn

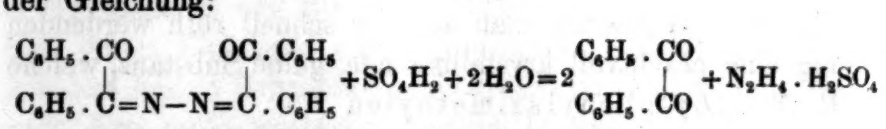
erwarten sollen, analog der Bildungsweise von Diphenylketazin (Bisphenylazimethylen) aus Diphenylmethylenhydrazin.[1]) Dem ist aber nicht so; der erwähnte gelbe Körper enthält vier Atome Wasserstoff, der weisse 2 Mol. Wasser weniger, als das erwartete Ketazobenzoïn.

Die gelbe Substanz besitzt die Constitutionsformel



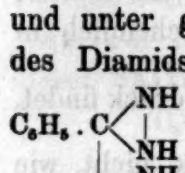
Die Analyse ergab die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{10}NO$; die durch den Körper im Benzol hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung die Verdoppelung des einfachsten Moleküls, sodass die wirkliche empirische Formel der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}N_2O_2$ entspricht. Die Constitution des Körpers selbst ergiebt sich aus folgenden drei Versuchen:

1. Durch Einwirkung von Mineralsäuren zerfällt er nach der Gleichung:



in 2 Mol. Benzil und 1 Mol. Hydrazinsalz.

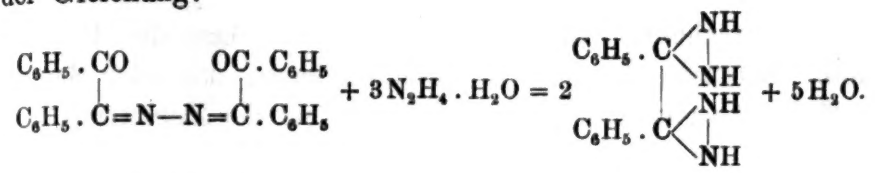
2. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat wird der Ketosauerstoff durch die Hydrazigruppe $(NH—NH)''$ ersetzt und unter gleichzeitiger Spaltung und erneuter Einwirkung des Diamids werden 2 Moleküle Bisdiphenylhydrazimethylen



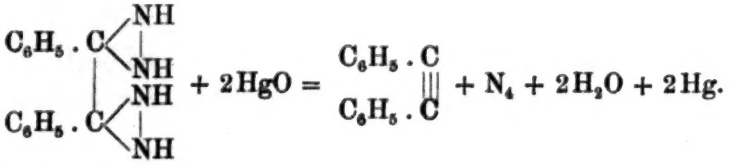
gebildet, ein Körper, welcher von Curtius und Thun[2]) bereits durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 198. [2]) Das. S. 183.

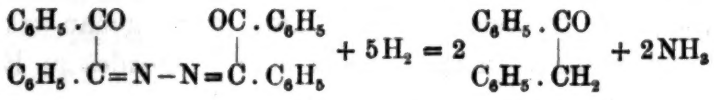
Benzil erhalten worden ist. Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:



Das durch diese Reaction gewonnene Produkt wurde zur Identifizirung mit Quecksilberoxyd in Stickstoff, Wasser und Tolan zerlegt.[1])

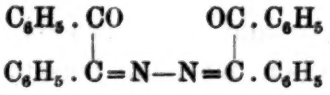


3. Durch Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung konnte die gelbe Substanz endlich glatt nach der Gleichung:



in Desoxybenzoïn und Ammoniak übergeführt werden.

Nach diesen Reactionen ist das gelbe Zersetzungsprodukt des Benzoïnhydrazins zweifellos als Bisbenzoylphenylazimethylen zu bezeichnen und besitzt die Formel:



Neben Bisbenzoylphenylazimethylen entsteht, wie schon erwähnt, eine zweite Substanz, welche sauerstofffrei und farblos ist und die empirische Formel $C_{14}H_{10}N$ besitzt, welch letztere also verdoppelt werden muss. Dieser Körper zeichnet sich durch ausserordentliche Beständigkeit gegen Alkalien sowohl wie gegen Säuren aus. Die farblosen Nädelchen lösen sichin conc. Schwefelsäure mit prachtvoll carmoisinrother Farbe auf, eine Farbe, die selbst bei Tage langem Stehen oder durch Erwärmen sich nicht verändert. Verdünnt man die rothe Lösung mit Wasser, so scheidet sich die ursprüngliche Substanz unverändert aus. Aus diesem Körper kann weder durch Säuren noch

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 186.

durch Alkalien Hydrazin abgespalten werden. Er sublimirt unzersetzt.

Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass die Bildung dieser Substanz dadurch zu Stande kommt, das aller Sauerstoff des Ausgangsmaterials durch den bei der Zersetzung des abgespaltenen Diamids nascirenden Wasserstoff eliminirt worden ist. Dem Körper ist daher vielleicht die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} C_6H_6 . C = C . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; | \\ C_6H_5 . C = N - N = C . C_6H_5 \end{array}$$

beizulegen, für welche vor allen Dingen seine hohe Beständigkeit spricht. Die übereinstimmenden Wasserstoffbestimmungen lassen einen etwaigen grösseren Reichthum der Substanz an diesem Element nicht erkennen.

Der Mechanismus der Bildung der beiden besprochenen Substanzen aus dem ursprünglichen Benzoïnhydrazin, sei es durch Erhitzen, oder durch Kochen mit Alkohol, oder durch Einwirkung von Säuren, lässt sich zwar nicht genau erkennen, jedoch ungezwungen deuten, wenn man Folgendes in Berücksichtigung zieht:

Es wird bei den Reactionen, welche zu den beschriebenen Produkten führen, Ammoniak, nicht Hydrazin abgespalten. Der zur Ueberführung von Hydrazin in Ammoniak nöthige Wasserstoff kann nur aus der Carbinolgruppe des Benzoïns geliefert werden. Da nun aber dieselbe Carbinolgruppe bei der Bildung des gelben Körpers bereits in die Ketogruppe übergegangen ist, bleiben zwei Wasserstoffatome disponibel, welche zur weiteren Reduction des Ketosauerstoffs — Bildung des weissen Körpers — verwendet werden können.

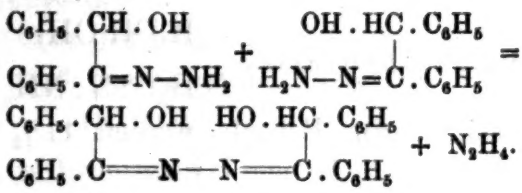
Fassen wir diese Betrachtungen zusammen, so gewinnen wir für die Bildung der beiden Zersetzungsprodukte des Benzoïnhydrazins ein übersichtliches Bild, welches sich durch folgende einfache Gleichungen interpretiren lässt.

Zunächst bildet sich zweifellos das einfache Ketazin

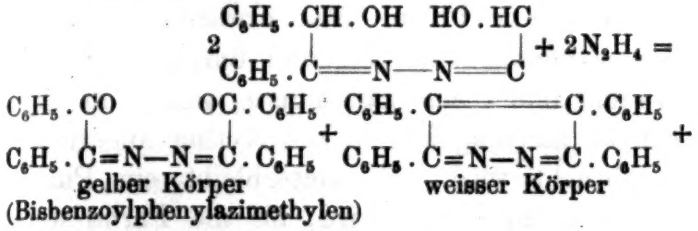
$$\begin{array}{l} C_6H_5CH . OH \quad OH . CHC_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\; | \\ C_6H_5C = N - N = C . C_6H_5 \end{array}$$

, welches, wie aus dem experimentellen Theil der Arbeit ersichtlich, in der That gelegentlich — allerdings nur einmal — aus dem Syrup der Reaktionsmasse vom Hydrazinhydrat und Benzoïn isolirt werden konnte.

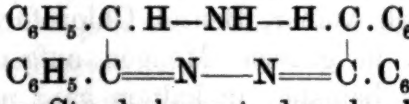
Erwartet wurde:



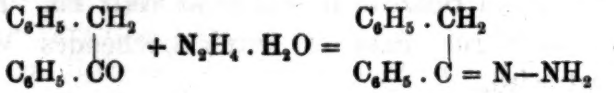
Erhalten wurde:

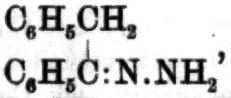
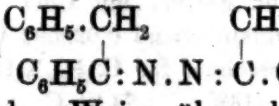


(Bisbenzoylphenylazimethylen)

Erwähnenswerth bleibt, dass bei den betrachteten Zersetzungsreactionen des Benzoïnhydrazins sich in sehr wechselnden Mengen noch eine dritte Substanz bildet, welche ebenfalls farblos, von der vorherbeschriebenen aber in ihren Lösungsverhältnissen sehr verschieden ist, sich in Schwefelsäure nicht mit rother Farbe löst und die Zusammensetzung $C_{28}H_{23}N_3$ besitzt. Die Constitution dieses Körpers ist nicht aufgeklärt. Denkbar ist es, dass dieselbe durch die Formel  ausgedrückt wird und dadurch zu Stande kommt, dass das bei den Bildungsreactionen reichlich abgespaltene Ammoniak substituirend eintritt.

Desoxybenzoïn und **Hydrazinhydrat** vereinigen sich unter Wasserabspaltung mit einander im Sinne der Gleichung:



zu Benzylphenylmethylenhydrazin  , welches leicht in Bisbenzylphenylazimethylen  unter Hydrazinabspaltung in normaler Weise übergeht. Man ersieht hieraus, dass es beim Benzoïn die Carbinolgruppe ist, welche die eigenthümlichen Verhältnisse bei den Zersetzungserscheinungen des Benzoïnhydrazins hervorruft.

Experimenteller Theil.

Benzoïnhydrazin, $\begin{matrix} C_6H_5CH(OH) \\ C_6H_5C:N.NH_2 \end{matrix}$.

Zu 40 Grm. reinem Benzoïn werden $11^1/_2$ Grm. (etwas mehr wie die berechnete Menge) Hydrazinhydrat gegeben. Es tritt freiwillig keine Erwärmung ein. Digeriren auf dem Wasserbade hat Verflüssigung zur Folge. Man erwärmt 4 Stunden lang und beendigt schliesslich die Reaction durch achttägiges Stehen. Das Produkt bildet eine zähe Masse, welche in einer Reibschale in Stücke geschlagen und, mit Aether angerieben, auf ein Filter gebracht wird. Es hinterbleibt ein Pulver, welches mit Aether ausgewaschen wird, bis die Farbe weiss erscheint. Dieses Rohprodukt zeigte den Schmelzp. 73°. Aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt, erhält man daraus die reine Substanz vom Schmelzp. 75°. Die Gesammtausbeute an reinem Material entsprach annähernd der berechneten Menge.

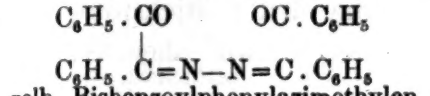
Benzoïnhydrazin krystallisirt aus Alkohol oder Aether in langen, farblosen, derben Prismen, welche bei 75° schmelzen und sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzen. Es löst sich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Von heissem Alkohol wird es in grossen Mengen aufgenommen. In heissem Wasser ist es beinahe, in kaltem ganz unlöslich. In Natronlauge oder Ammoniak ist es ebenfalls unlöslich und wird nur allmählich dadurch verändert. Benzoïnhydrazin reducirt beim Erhitzen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Durch Mineralsäuren tritt selbst in der Kälte sofort Zerfall in Benzoïn und Hydrazinsalz ein. Besonders bemerkenswerth ist, dass es durch kochendes Wasser ebenfalls zersetzt wird.

0,1340 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3661 Grm. CO_2 und 0,0720 Grm. H_2O; entsprechend 0,099845 Grm. C und 0,008 Grm. H.

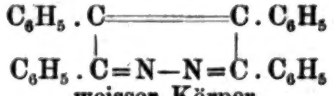
0,1726 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 762 Mm., 17,3 Ccm. N; entsprechend 0,020592 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$:				Gefunden:
C_{14}	168	74,34	C	74,50 % C
H_{14}	14	6,19	H	5,97 „ H
N_2	28	12,39	N	11,93 „ N
O	16	7,08	O	7,60 „ O
M	226	100,00		100,00 %.

Zersetzungserscheinungen, welche Benzoïnhydrazin durch Erhitzen, durch ätherische Salzsäure, oder durch Kochen mit Alkohol zeigt.



gelb, Bisbenzoylphenylazimethylen, Schmelzp. 202°.



weisser Körper, Schmelzp. 246°.

Benzoïnhydrazin beim Erhitzen für sich.

3 Grm. Benzoïnhydrazin wurden in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen vorsichtig im Oelbad erhitzt. Die Farbe schlug allmählich in Roth um, und es begann eine mässige Entwicklung von Ammoniak. Die Temperatur von 110° wurde festgehalten. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde das rothe Oel, das beim Erkalten zu einer zähen Masse erstarrte, mit wenig Alkohol ausgekocht und von dem ungelöst bleibenden, weissen Niederschlage abfiltrirt. Letzterer krystallisirte aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 246°. Die Analyse ergab für den Körper die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N$, welche also verdoppelt werden muss. Der Körper verändert sich nicht bei andauerndem Erhitzen auf hohe Temperatur. Nach dem Lösen in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure fällt er unverändert wieder aus. Die schwefelsaure Lösung ist prachtvoll carminroth gefärbt (charakteristisch). Er sublimirt unzersetzt, ist leicht löslich in Eisessig, in Aether und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Natronlauge und in Wasser.

1. 0,1256 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,4027 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. H_2O; entsprechend 0,1098272 Grm. C u. 0,006722 Grm. H.

2. 0,1872 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5977 Grm. CO_2 und 0,0890 Grm. H_2O; entsprechend 0,163009 Grm. C und 0,009888 Grm. H.

0,3176 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 755 Mm. 18,7 Ccm. N; entsprechend 0,022051 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N$:		Gefunden: 1.	2.
C_{14}	168	87,50	87,44 C	87,07 % C
H_{10}	10	5,21	5,35 H	5,28 „ H
N	14	7,29	—	6,94 „ N
M	192	100,00	—	99,29 % .

Aus dem Filtrat des beschriebenen weissen Körpers scheiden sich gelbe Nadeln aus, die nach öfterem Umkrystallisiren den

constanten Schmelzp. 202° des Bisbenzoylphenylazimethylens zeigten.

Aus demselben Filtrate scheidet sich bei längerem Stehen, Verdünnen oder Einengen noch die dritte stickstoffhaltige, sauerstofffreie Verbindung ab, welcher, wie wir sahen, vielleicht die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . NH . HC . C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . C{=}N{-}N{=}C . C_6H_5 \end{array}$$

beigelegt werden muss. Dieselbe schmolz, nach sorgfältiger Reinigung durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 261° und zeigte die empirische Zusammensetzung $C_{28}H_{23}N_3$. Der Körper sublimirt unzersetzt, wird von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen und fällt aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Die kaum gelblich gefärbte schwefelsaure Lösung ist von der rothen des vorher beschriebenen Körpers charakteristisch verschieden. Die Substanz bleibt selbst bei langem Erhitzen auf ca. 340° beständig, ist unlöslich in Wasser und in Natronlauge, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

1. 0,1853 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5699 Grm. CO_2 und 0,0932 Grm. H_2O; entsprechend 0,155427 Grm. C und 0,010355 Grm. H.
2. 0,2356 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,7270 Grm. CO_2 und 0,1274 Grm. H_2O; entsprechend 0,198272 Grm. C und 0,014155 Grm. H.

0,1300 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 743,5 Mm. und 18° 12,6 Ccm. N; entsprechend 0,0142317 Grm. N.

	Berechnet für $C_{28}H_{23}N_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_{28}	336	83,79	83,78 C	84,15 % C
H_{23}	23	5,74	5,59 H	6,00 „ H
N_3	42	10,47	—	10,94 „ N
M	401	100,00	—	101,09 %.

Die Reaction verläuft im Allgemeinen durchaus nicht glatt. Auch variirten die Mengen, in denen die drei beschriebenen Körper entstanden, mit dem Grade der Erhitzung. So erhält man z. B. an Bisbenzoylphenylazimethylen (dem gelben Körper) 3—4 Mal mehr, wenn man auf 180° erhitzt, als wenn die Zersetzung bei 110° verläuft.

Benzoïnhydrazin mit ätherischer Salzsäure.

Benzoïnhydrazin wurde, fein pulverisirt, in Aether, worin es nur wenig löslich ist, suspendirt und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach vorübergehender weisslicher Trübung (normale Salzbildung) wird die Lösung weinroth, endlich gelb. Reichliche Mengen von Salmiak und wenig Diammoniumbichlorid scheiden sich aus. In dem gelb gefärbten Filtrat erscheinen beim Verdunsten gelb gefärbte Krystalle, welche ein Gemisch der drei oben beschriebenen Substanzen repräsentiren.

Aus diesem Gemisch können diese drei Körper nur sehr schwierig durch oft wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Chloroform isolirt werden.

Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzoïnhydrazin.

Man setzt zu Benzoïnhydrazin soviel Alkohol, als in der Siedehitze zur Lösung nothwendig ist. Durch achttägiges Kochen wird die anfangs farblose Flüssigkeit immer mehr gelb, schliesslich roth. Das Oel wird schliesslich mit 10 Vol. heissen Alkohols versetzt. Während des Erkaltens scheiden sich flimmernde, weisse Nädelchen aus, welche aus der noch warmen Lösung abfiltrirt und aus Chloroform umkrystallisirt werden. Schmelzp. 246°. Dieser Körper ist der unter der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = C . C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ C_6H_5 . C = N - N = C . C_6H_5 \end{array}$$

beschriebene.

Aus dem warmen Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten ein Gemisch aller drei erwähnten Körper aus, aus welchem man die gelbe Substanz, das Bisbenzoylphenylazimethylen, durch oft wiederholtes Umkrystallisiren nur schwierig abscheiden kann. In den letzten Filtraten befindet vorwiegend der farblose Körper $C_{28}H_{23}N_3$.

Acetylbenzoïnhydrazin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . OH \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5 . C : N . NH . CO . CH_3 \end{array}$$

Man giebt die berechnete Menge ($^1/_2$ Mol.) Essigsäureanhydrid zu Benzoïnhydrazin, erwärmt gelinde bis zur Lösung

und lässt stehen. Im Verlauf von einigen Tagen scheidet sich eine weisse Kruste ab, aus der, aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, schöne weisse Nadeln vom Schmelzp. 132° erhalten werden. Letztere sind beinahe unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether.

0,1780 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4661 Grm. CO_2 und 0,1025 Grm. H_2O; entsprechend 0,127118 Grm. C und 0,011388 Grm. H.

0,1474 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 759 Mm. 13,4 Ccm. N; entsprechend 0,015745 Grm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:			Gefunden:
C_{16}	192	71,64 C	71,42 % C
H_{16}	16	5,97 H	6,40 „ H
N_2	28	10,45 N	10,68 „ N
O_2	32	11,94 O	11,50 „ O
M	268	100,00	100,00 %.

Vergeblich wurde versucht, zwei Acetyle in die Amidogruppe des Benzoïnhydrazins einzuführen.

Natriumsalze des Benzoïnhydrazins.

I. Einfach-Natriumbenzoïnhydrazin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.NHNa \end{matrix}$?

3 Grm. Benzoïn wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und hierzu die genau berechnete Menge Natrium, ebenfalls in absoluter alkoholischer Lösung, zugefügt. Die Mischung, welche sich rothgelb färbte, wurde mit einem grossen Ueberschuss trocknen Aethers versetzt, worauf bald Trübung eintrat. Am folgenden Tag hatte sich ein Salz als gelbrothes, krystallinisches Pulver abgeschieden. Dasselbe ist unlöslich in Aether, schwer löslich in heissem Alkohol.

0,2040 Grm. gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,0603 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,019543 Grm. Na.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2ONa$:			Gefunden:
Na	23	9,27 Na	9,58 % Na.

II. Dinatriumbenzoïnhydrazin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.ONa \\ | \\ C_6H_5.C:N.NHNa \end{matrix}$?

Zu dem rothen Filtrat des vorigen Salzes wurde ein zweites Molekül Natriumalkoholat gegeben, worauf sich ein gelbes, krystallinisches Pulver abschied. Dasselbe löst sich in

kaltem Wasser leicht, die Lösung reagirt schwach alkalisch. Es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

0,1355 Grm. gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,0723 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,0234279 Grm. Na.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2ONa_2$:		Gefunden:
Na	23	17,03 Na	17,29 % Na.

Beide Salze sind vollkommen luftbeständig.

Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Benzoïnhydrazin.

Als unsymmetrisches secundäres Hydrazin verbindet sich Benzoïnhydrazin mit Aldehyden in wässriger Suspension in der Kälte. Allerdings geht die Vereinigung verhältnissmässig schwierig vor sich und erfordert anhaltendes Schütteln und Stehenlassen. Dies gilt besonders für die Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoïnhydrazin. Die Reactionen vollziehen sich nach der allgemeinen Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.NH_2 \end{matrix} + HOC.R = \begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N{-}N:HC.R \end{matrix} + H_2O.$$

Mit Ketonen konnte Condensation erst durch kurzes Digeriren erreicht werden. Dabei krystallisirten diese Körper äusserst schwer und zersetzten sich schon beim Stehen in alkoholischer Lösung theilweise, so dass sie zur Analyse nicht rein genug erhalten werden konnten.

Benzalbenzoïnazin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.N:HC.C_6H_5 \end{matrix}$.

Zu einer alkoholischen Lösung von Benzoïnhydrazin wurde die für ein Molekül berechnete Menge Benzaldehyd gegeben und anhaltend geschüttelt. Nach starkem Verdünnen mit Wasser, zehntägigem Stehen und oftmaligem Umschütteln begann sich allmählich ein flockiger, gelblicher Niederschlag in grösserer Menge auszuscheiden. Derselbe wurde abfiltrirt und zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, perlmutterglänzende Krystallnadeln vom Schmelzp. 133°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in Alkohol.

0,1084 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2904 Grm. CO_2 und 0,0646 Grm. H_2O; entsprechend 0,081654 Grm. C und 0,007177 Grm. H.

0,1624 Grm. gaben 16 Ccm. N bei 764 Mm. und 19°; entsprechend 0,0184928 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:		Gefunden:
C_{16}	192	75,62 C	75,33 % C
H_{18}	18	7,08 H	6,62 „ H
N_2	28	11,02 N	11,38 „ N
O	16	6,28 O	6,67 „ O
M	254	100,00	100,00 %.

o-Nitrobenzalbenzoïnazin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.N:HC.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$ schied sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Orthonitrobenzaldehyd auf die alkoholische Lösung von Benzoïnhydrazin als gelblicher Niederschlag aus und wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus viel kochendem Alkohol in weichen, weissen Krystallnadeln erhalten. Diese schmelzen bei 195°, sind unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol und in Aether.

0,1320 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3387 Grm. CO_2 und 0,0589 Grm H_2O; entsprechend 0,0923736 Grm. C und 0,0065444 Grm. H.

0,1324 Grm. gaben 13,4 Ccm. N bei 769 Mm. und 12°; entsprechend 0,0160974 Grm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{21}	252	70,19 C	69,98 % C
H_{17}	17	4,74 H	4,96 „ H
N_3	42	11,70 N	12,15 „ N
O_3	48	13,37 O	12,91 „ O
M	359	100,00	100,00 %.

m-Nitrobenzalbenzoïnazin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.N:HC.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$ wurde durch Einwirkung von einem Molekül m-Nitrobenzaldehyd auf die alkoholische Lösung von Benzoïnhydrazin nach mehrtägigem Stehen als gelblich-weisser Niederschlag erhalten. Derselbe wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 192°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol und in Chloroform.

0,1040 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2670 Grm. CO_2 und 0,0440 Grm. H_2O; entsprechend 0,072818 Grm. C und 0,004888 Grm. H.

0,1470 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,1 Ccm. N bei 13° und 765 Mm.; entsprechend 0,017964 Grm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{21}	252	70,19 C	70,01 % C
H_{17}	17	4,74 H	4,70 „ H
N_3	42	11,70 N	12,22 „ N
O_3	48	13,37 O	13,07 „ O
M	359	100,00	100,00 %

Cuminylbenzoïnazin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.C:N.N:HC.C_6H_4.C_3H_7 \end{matrix}$.

Cuminol wurde in berechneter Menge zu alkoholischem Benzoïnhydrazin gegeben. Nach oft wiederholtem Schütteln fielen allmählich gelbliche, perlmutterglänzende Krystallblättchen aus, die durch Umkrystallisiren gereinigt, bei 117° schmolzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

0,1540 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4560 Grm. CO_2 und 0,0960 Grm. H_2O; entsprechend 0,124333 Grm. C und 0,010674 Grm. H.

0,2269 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,2 Ccm. N bei 764 Mm. und 11°; entsprechend 0,0182217 Grm. N.

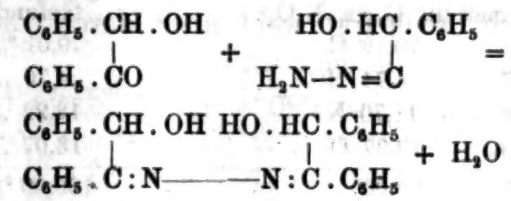
	Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2O$:		Gefunden:
C_{24}	288	80,90 C	80,74 % C
H_{24}	24	6,75 H	6,93 „ H
N_2	28	7,86 N	8,03 „ N
O	16	4,49 O	4,30 „ O
M	356	100,00	100,00 %.

Diese Condensationsprodukte spalten beim Kochen mit Säuren den Aldehyd ab, und das freiwerdende Benzoïnhydrazin geht sofort durch die heisse verdünnte Säure in Benzoïn und Hydrazinsalz über.

Benzoïnketazin, $\begin{matrix} C_6H_5.CHOH\ OHCH.C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5C:N.N:C.C_6H_5 \end{matrix}$.

Das dem Benzoïnhydrazin entsprechende Ketazin zu erhalten, ist nur einmal gelungen. In fast allen Fällen, wo man die Bildung dieses Körpers erwarten sollte, treten die drei hochschmelzenden, stickstoffhaltigen Substanzen auf, von denen wir bereits gesprochen. Dies war auch der Fall bei Versuchen zur synthetischen Darstellung des Ketazins durch Erhitzen

von Benzoïn mit Benzoïnhydrazin, dessen Entstehung man nach der Gleichung:



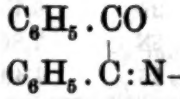
hätte erwarten sollen.

Aus der Reactionsmasse, welche Benzoïn und Hydrazinhydrat nach wochenlangem Stehen gebildet hatten, gelang es einmal einen farblosen Körper zu isoliren, welcher wahrscheinlich als das normale Ketazin des Benzoïnhydrazins betrachtet werden muss.

Dieser Körper schmolz bei 157°, konnte nicht unzersetzt über seinen Schmelzp. erhitzt werden, spaltete sich schon beim Kochen mit verdünnten Säuren in Hydrazinsalz und Benzoïn, war unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Chloroform.

0,1426 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 758 Mm. und 11° 8,3 Ccm. N; entsprechend 0,00987119 Grm. N.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2$:			Gefunden:
N_2	28	6,66 N	6,92 % N.

Bisbenzoylphenylazimethylen, 

Diesen Körper erhält man am einfachsten durch zweistündiges Erhitzen von Benzoïnhydrazin auf 180°. Hierdurch gewinnt man in der beschriebenen Weise etwa 10% Ausbeute an reiner Substanz.

Die Gewinnung aus Benzoïnhydrazin durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung, oder durch sechstägiges Kochen der alkoholischen Lösung ist äusserst umständlich und zeitraubend, und die Ausbeute schlechter.

Bisbenzoylphenylazimethylen krystallisirt aus Alkohol in Nadeln von prächtiger gelber Farbe. Schmelzp. 202°. Es löst sich in Eisessig. Aus der gelben conc. schwefelsauren Lösung fällt es auf Zusatz von Wasser unverändert aus, wenn es nur kurze Zeit in solcher Lösung war. In Salzsäure, in Natronlauge und in Wasser ist es unlöslich; ziemlich löslich ist es

in heissem Alkohol, leichter in Aether und sehr leicht löslich in Chloroform. Es destillirt unzersetzt, wird durch Schwefelammonium nicht reducirt, wohl aber durch Zinkstaub und Eisessig, wie nachher gezeigt wird.

0,1105 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3254 Grm. CO_2 und 0,0498 Grm. H_2O; entsprechend 0,08874 Grm. C und 0,005533 Grm. H.

0,1680 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 9,5 Ccm. N bei 10° und 762 Mm.; entsprechend 0,0011407 Grm. N.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_2$:		Gefunden:
C_{28}	336	80,76 C	80,31 % C
H_{20}	20	4,82 H	5,01 „ H
N_2	28	6,73 N	6,79 „ N
O_2	32	7,69 O	7,89 „ O
M	416	100,00	100,00 %.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung.

Gebraucht: 24,32 Grm. Benzol.

	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Benzols	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
1.	0,3875 Grm.	1,593	3,68	3,50	0,18
2.	0,4770 „	1,961	3,68	3,46	0,22
3.	0,5985 „	2,460	3,68	3,40	0,28

	Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M	416	431,8	436,7	423,0.

Bisbenzoylphenylazimethylen und concentrirte Schwefelsäure.

0,3 Grm. Bisbenzoylphenylazimethylen wurden in conc. Schwefelsäure in der Kälte gelöst und mehrere Tage stehen gelassen. Die gelbe Lösung, die anfänglich die Wandung des Kolbens stark färbt, wird allmählich dunkler und verliert die färbende Eigenschaft. Alsdann wurde die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, worauf ein weisser Niederschlag sich abschied, der abfiltrirt wurde. Er zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Benzils. Zur Identifizirung wurden die 0,161 Grm. des erhaltenen Benzils in wenig Alkohol gelöst, mit einem Molekül Hydrazinhydrat versetzt und auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde

lang digerirt. Nach 12 Stunden hatte sich aus der Lösung ein weisser Körper in körnigen Krystallen ausgeschieden, der sich als das von Curtius und Thun[1]) dargestellte Benzoylphenylhydrazimethylen erwies.

0,1104 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 762 Mm. und 17° 12 Ccm. N; entsprechend 0,0139644 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:			Gefunden:
N_2	28	12,50 N	12,64 % N.

Das Filtrat wurde, zum Nachweis des Hydrazins, mit ein paar Tropfen Benzaldehyd versetzt, worauf eine milchige Trübung entstand und eine gelbliche, flockige Masse sich abschied, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper schied sich in langen, glänzenden, gelben Prismen vom Schmelzp. 93° aus und erwies sich auch in allen seinen übrigen Eigenschaften als Benzalazin. Ausbeute 0,133 Grm. Beim Kochen des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure konnte der Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben werden, und aus der eingeengten Lösung schied sich Hydrazinsulfat in dicken, glasglänzenden Tafeln vom Schmelzp. 254° aus. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO \qquad\qquad OC.C_6H_5 \\ \quad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.C{=}N{-}N{=}C.C_6H_5 \end{array} + SO_4H_2 + 2H_2O = 2 \begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ \quad | \\ C_6H_5.CO \end{array} + N_2H_4.SO_4H_2.$$

Bisbenzoylphenylazimethylen — Benzil

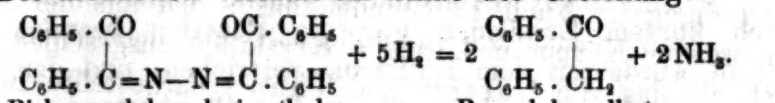
Reduction von Bisbenzoylphenylazimethylen.

Mit Schwefelammonium und mit Natriumamalgam konnte keine Reduction bewirkt werden, hingegen durch Zinkstaub und Eisessig.

1 Grm. Bisbenzoylphenylazimethylen wurde in Eisessig gelöst, Zinkstaub im Ueberschuss zugegeben und die Lösung gekocht, worauf sich die gelbe Flüssigkeit allmählich entfärbte. Dann wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser verdünnt und kräftig geschüttelt. Der weisse Niederschlag, der nach und nach ausfiel, zeigte, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 55° und stimmte auch in seinen übrigen Eigenschaften mit Benzylphenylketon (Dexoxybenzoïn) vollkommen überein.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 176.

Die Reduction verläuft im Sinne der Gleichung:



Bisbenzoylphenylazimethylen — Benzylphenylketon

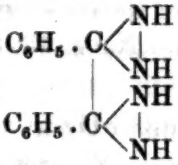
In dem essigsaurem Wasser wurde das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge in Salzsäure eingeleitet und als Platinsalmiak nachgewiesen.

0,0730 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2411 Grm. CO_2 und 0,0452 Grm. H_2O; entsprechend 0,062130 Grm. C und 0,005022 Grm. H.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O$:		Gefunden:
C_{14}	168	85,72 C	85,11 % C
H_{12}	12	6,12 H	6,87 „ H
O	16	8,16 O	8,02 „ O
M	196	100,00	100,00 %.

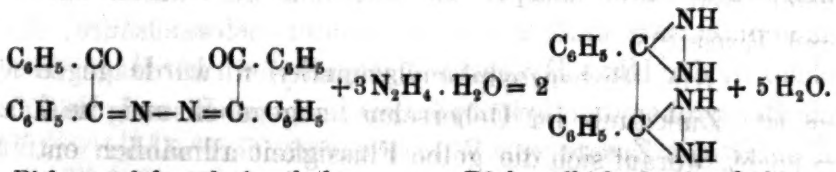
Hydrazinhydrat und Bisbenzoylphenylazimethylen.

Um die Ketogruppe im gelben Körper nachzuweisen, wurde Bisbenzoylphenylazimethylen mit Hydrazinhydrat im Rohr vier Stunden lang auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt zu einer strahlig-krystallinischen, gelblichen Masse erstarrt, die sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in lange, farblose Nadeln auflöste. Schmelzp. 147°. Der Körper stimmt in seiner Zusammensetzung und in allen seinen Eigenschaften mit dem von Curtius und Thun[1]) dargestellten Diphenylbishydrazimethylen



überein.

Im vorliegenden Fall entsteht die Verbindung nach der Gleichung:



Bisbenzoylphenylazimethylen — Diphenylbishydrazimethylen

Das Diphenylbishydrazimethylen wurde durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Stickstoff, Wasser und Tolan zerlegt.[2]) Zu diesem Zweck wurde Diphenylbishydrazimethylen in Benzol suspendirt und mit Quecksilberoxyd behandelt, worauf vorüber-

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 183. [2]) Das. S. 186.

gehende Gelbfärbung und lebhafte Gasentwicklung eintrat. Nach kurzem Erwärmen war die Reaction beendet. Das Benzol wurde mit dem Luftstrom vertrieben, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Derselbe bestand aus Tolan in langen, farblosen Spiessen vom Schmelzp. 60°.

Die Analyse des Dyphenylbishydrazimethylens ergab:

0,1627 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4200 Grm. CO_2 und 0,0956 Grm. H_2O; entsprechend 0,114545 Grm. C und 0,010622 Grm. H.

0,202 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 Mm. und 20° 41,6 Ccm. N; entsprechend 0,0479148 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$:		Gefunden:
C_{14}	168	70,58 C	70,40 % C
H_{14}	14	5,98 H	6,53 „ H
N_4	56	23,44 N	23,22 „ N
M	238	100,00	100,15 % .

Benzylphenylmethylenhydrazin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.C:N.NH_2 \end{matrix}$.

5 Grm. Benzylphenylketon wurden mit 1,3 Grm. Hydrazinhydrat und ein paar Tropfen absolutem Alkohol 5 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt zu einer weissen Masse von Krystallnadeln erstarrt. Diese wurden mit etwas heissem Alkohol aus dem Rohr gespült, die Lösung mit Wasser verdünnt und stehen gelassen. Nach 12 Stunden hatte sich Benzylphenylmethylenhydrazin in langen, weissen Spiessen vom Schmelzp. 62° ausgeschieden. Diese sind unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Der Körper ist unlöslich in Natronlauge und Ammoniak, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure, durch welche in der Hitze Hydrazin abgespalten wird. Dagegen löst sich Benzylphenylmethylenhydrazin leicht in Eisessig und fällt auf sofortigen Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Es kann unzersetzt destillirt werden und reducirt ammoniakalische Silberlösung, ebenso Fehling'sche Lösung beim Erwärmen.

Benzylphenylmethylenhydrazin zeigt die Merkmale der unsymmetrischen, secundären Hydrazine[1]) gut ausgeprägt; mit Leichtigkeit condensirt es sich beim Schütteln mit Alde-

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 203.

hyden in wässriger Lösung schon in der Kälte, mit Ketonen beim Erwärmen. In Benzollösung, mit Quecksilberoxyd geschüttelt, giebt es ein rothes Oel, das in einer Kältemischung erstarrt und das Tetrazon repräsentirt, wie daraus hervorgeht, dass die Substanz beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung in Bisbenzylphenylazimethylen übergeht. Ueberhaupt zeigt der Körper Neigung, bei den verschiedensten Eingriffen stets in sein Ketazin überzugehen.

0,1530 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4475 Grm. CO_2 und 0,0975 Grm. H_2O; entsprechend 0,122045 Grm. C und 0,010833 Grm. H.

0,1620 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,3 Ccm. N bei 19° und 760,6 Mm.; entsprechend 0,021055248 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:		Gefunden:
C_{14}	168	80,00 C	79,77 % C
H_{14}	14	6,67 H	7,08 „ H
N_2	28	13,33 N	12,99 „ N
M	210	100,00	99,84 %.

Bisbenzylphenylazimethylen, (Benzylphenylketazin).

$$C_6H_5.CH_2 \quad H_2C.C_6H_5$$
$$C_6H_5.C:N—N:C.C_6H_5$$

Am besten gelangt man zu dem Körper durch Einwirkung von Jodtinktur auf Benzylphenylmethylenhydrazin.

1 Grm. der Basis wurde in Alkohol gelöst und 0,7 Grm. Jod zugegeben, worauf lebhafte Gasentwicklung eintrat. Nach einiger Zeit scheidet sich das Ketazin in kleinen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 164° und strohgelbe Farbe zeigten.

Bisbenzylphenylazimethylen destillirt unzersetzt, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht löslich in Aether und Chloroform.

0,1765 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5592 Grm. CO_2 und 0,1021 Grm. H_2O; entsprechend 0,152513 Grm. C und 0,01134 Grm. H.

0,1305 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8,2 Ccm. N bei 14° und 755 Mm.; entsprechend 0,0095833 Grm. N.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2$:		Gefunden:
C_{28}	336	86,60 C	86,41 % C
H_{24}	24	6,18 H	6,43 „ H
N_2	28	7,22 N	7,34 „ N
M	388	100,00	100,18 %.

Kiel u. Meran, im Februar 1893.

Erwiderung auf die Abhandlung von R. v. Rothenburg: Zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone[1]);

von

F. Stolz.

In der citirten Abhandlung bringt v. Rothenburg zwar kein neues Beweismaterial zur Begründung seiner Auffassung, sondern er wiederholt nur längst widerlegte Irrthümer, denen er am Schlusse einen neuen zugesellt, der sich ebenbürtig an die früheren anschliesst.

Was zunächst das Verhalten des 1-Phenylpyrazolons vom Schmelzp. 154° gegen Eisenchlorid betrifft, so bemerke ich, dass dieses Pyrazolon in kaltem, verdünntem Alkohol gelöst, allerdings eine violette Färbung giebt, ähnlich wie Phenol und Resorcin. Aber unter diesen Bedingungen liefert das 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° wie das Knorr'sche Phenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 127°) keine blaue Reaction und noch weniger chloroformlösliches Pyrazolonblau.[2]) Zum Gelingen dieser Reaction ist die Einhaltung gewisser Bedingungen nöthig, wie sie Claisen[3]) genau beschrieben hat. Bei Einhaltung dieser Vorschrift giebt das 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° im Gegensatz zum 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° und zum Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 127°) weder eine blaue Färbung noch chloroformlösliches Pyrazolonblau. Wenn v. Rothenburg dieses verschiedene Verhalten gegen Eisenchlorid verwechselt, dann ist er allerdings nicht im Stande 1-Phenyl-3-pyrazolon und 1-Phenyl-5-pyrazolon zu unterscheiden.

Unter denselben Bedingungen, unter denen man aus dem 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° und aus dem Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 127°) eine gelbrothe Isonitrosoverbindung erhält, giebt das 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° keine Nitrosoverbindung. Löst man das 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° in kalter, verdünnter Natronlauge, fügt Nitrit hinzu und säuert dann mit verdünnter

---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 522.
[2]) Ann. Chem. 238, 171.
[3]) Ber. 28, 38.

Schwefelsäure an, so wird das 1-Phenylpyrazolon wieder unverändert farblos mit dem Schmelzp. 154° gefällt. Ebenso erhält man beim Ausschütteln mit Benzol eine farblose Lösung, die verdunstet das unveränderte Pyrazolon liefert. Es tritt zwar Gelbfärbung ein, wenn man die mit Nitrit versetzte und dann angesäuerte Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt; doch fällt beim Ansäuern wieder unverändertes Pyrazolon aus.

Wenn Hrn. v. Rothenburg die Darstellung einer Nitrosoverbindung des 1-Phenylpyrazolons vom Schmelzp. 154° gelungen ist, so ersuche ich ihn um genaue Angabe der dazu nöthigen Versuchsbedingungen und um nähere Beschreibung der Nitrosoverbindung. Ferner bitte ich Hrn. v. Rothenburg um nähere Mittheilung, wie er das Verhalten der Pyrazolone gegen Eisenchlorid untersucht, sowie über das Verhalten des 1-Phenylpyrazolons vom Schmelzp. 154° gegen Diazobenzolchlorid und auf welchem Wege er das angewandte Phenylpyrazolon erhalten hat. Vielleicht wird es dann verständlich, warum diese Versuche missglückt sind. Bis dahin muss ich meine früheren Angaben über das Verhalten der 1-Phenylpyrazolone gegen heisse, verdünnte Eisenchloridlösung, gegen salpetrige Säure und gegen Diazobenzolchlorid aufrecht halten. Hrn. v. Rothenburg scheint die Thatsache, dass die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure von Wislicenus bei der Destillation im Vacuum 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° liefert, unbequem zu sein, weil er meint, *dies beweise wenig, da über die Darstellung dieser Carbonsäure nichts gesagt sei*, und weil er die Gewinnung dieses Pyrazolons durch Destillation im Vacuum für *räthselhaft* erklärt. Zu seiner Aufklärung über diesen Punkt diene ihm die Mittheilung, dass ich die Phenylpyrazoloncarbonsäure genau nach den Angaben von W. Wislicenus[1]) dargestellt habe. Ich habe den aus Oxalessigäther und Phenylhydrazin gewonnenen Phenylpyrazoloncarbonsäureäther (Schmelzp. 180°—182°) mit Natronlauge verseift. Von der so erhaltenen Carbonsäure[2]) giebt schon Wislicenus (a. a. O.) an, dass sie erst bei einer Temperatur von 240°—250° sich langsam zersetzt — unter Kohlensäureabspaltung. Derselbe

[1]) Ann. 246, 321.

[2]) Es ist nur eine 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure möglich und bekannt. v. Rothenburg drückt sich hier unklar aus, als ob zwei existirten.

Vorgang findet bei derselben Temperatur statt, wenn man das Erhitzen in einer kleinen Retorte im Vacuum vornimmt (Temperatur des Oelbades 260°); nur destillirt dann das entstandene 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° in die Vorlage über. Dieser einfache Vorgang erscheint Hrn. v. Rothenburg räthselhaft. Mir dagegen ist es unverständlich, wie Hr. v. Rothenburg behaupten kann, Knorr's Phenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 127°) siede unter gewöhnlichem Druck bei 289°. Nach Knorr[1]) zersetzt es sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und siedet unter 265 Mm. bei 287°.

Was v. Rothenburg's neuerliche Behauptung betrifft, dass aus Formylessigester 1-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° entstehe, so habe ich die Unrichtigkeit dieser Auffassung in meiner letzten Abhandlung[1]) zur Genüge dargethan und beschränke ich mich hier darauf hinzuweisen. Wenn Hr. v. Rothenburg sich die Mühe nähme, das Pyrazolon aus Formylessigäther darzustellen und mit dem 1-Phenylpyrazolon (Schmelzp. 154°) aus β-Jodpropionsäure und aus 1-Phenylpyrazolin zu vergleichen, könnte er sich leicht von der Unhaltbarkeit seiner Behauptung überzeugen. Eine besondere Leistung bildet der Schluss in v. Rothenburg's Abhandlung[2]) und dies ist auch das einzige Neue darin. Nach v. Rothenburg ist das „Phenylmethyloxypyrazol" Walker's[3]) vom Schmelzp. 196°—198° identisch mit einem aus Diacetylphenylhydrazin durch wasserentziehende Mittel erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 193°.[4]) Hr. v. Rothenburg beweist hier wieder einmal, dass er weder den einen noch den anderen Körper in Händen gehabt hat. Von dem „Phenylmethyloxypyrazol" Walker's habe ich[5]) nachgewiesen, was Knorr[6]) vermuthet, nämlich dass er nicht Phenylmethyloxypyrazol $C_{10}H_{10}N_2O$, sondern 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_2$ ist.[7]) Anderseits hat der Körper aus Diacetylphenylhydrazin, wie ich in Uebereinstimmung mit Friedel und Combes[8])

---

[1]) Ber. 28, 624 u. 632.
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 525.
[3]) Am. Chem. J. 16, 438; Ber. 27, Ref. 794.
[4]) Société anonyme de St. Denis à Paris. Brevet français 228 919.
[5]) Ber. 28, 627 u. 633. [6]) Das. S. 703.
[7]) Hr. v. Rothenburg hält es auch in seiner neuesten Publication (dies. Journ. [2] 51, 572) für besser, auf eine Discussion über das „Phenylmethyloxypyrazol" Walker's zu verzichten, da offenbar diese eine Thatsache völlig ausreicht, die Grundlosigkeit seiner Behauptungen darzuthun.
[8]) Chem. Ztg. 1894, S. 288.

gefunden habe, die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_4O$. Nach v. Rothenburg sollen somit die Körper $C_{12}H_{12}N_2O_2$ und $C_{18}H_{18}N_4O$ identisch sein mit $C_{10}H_{10}N_2O$: eine derartige Beweisführung spricht für sich selber und bedarf keines Commentars.

Wenn es mir nicht gelungen ist, dem Einbrechen einer Verwirrung auf dem Pyrazolongebiet vorzubeugen und, wie v. Rothenburg ganz richtig bemerkt, gerade das Gegentheil erreicht worden ist, so ist letzteres das unbestrittene Verdienst v. Rothenburg's. Nicht wenig hat er dazu beigetragen dadurch, dass er an Stelle der bewährten Nomenclatur eine neue eigener Erfindung zu setzen sich bemühte. Dass diese neue Schreibweise, die vorzüglich geeignet ist, feststehende Beziehungen unklar zu machen, keinen Anklang gefunden hat, darüber braucht sich Hr. v. Rothenburg nicht zu verwundern.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning.

Ueber Reductionen mittelst Phenylhydrazin;

von

R. Walther.

Gelegentlich wurde die Beobachtung gemacht, dass Phenylhydrazin bei erhöhter Temperatur äusserst heftig auf Azobenzol einwirkt. Dieser Vorgang wurde einer genaueren Untersuchung unterzogen, und es ergab sich, dass hierbei als Produkt aus Azobenzol das Hydrazobenzol, aus Phenylhydrazin aber Benzol unter Stickstoffabgabe entstanden war. Diese Wirkung des Phenylhydrazins scheint interessant, da eine directe Oxydation desselben (zu einer intermediären Diazoverbindung) wegen des gänzlichen Mangels an Sauerstoff im Reactionsgemisch nicht anzunehmen ist, andererseits aber als erste Angriffsphase des Phenylhydrazin eine Addition desselben an die ungesättigte Stickstoffbindung im Azobenzol ebenfalls wohl als anormale Erscheinung zu betrachten wäre. Eine andere Erklärungsweise als letztere dürfte sich gleichwohl kaum heranziehen lassen.

In einem geräumigen Kolben werden 1 Mol. Azobenzol und 1 Mol. Phenylhydrazin im Paraffin- oder Glycerinbad langsam erhitzt. Bei 125°—130° beginnt eine reichliche Entwicklung von Stickstoff. Man steigert die Temperatur nach und nach auf 160°—170°. Die Gasentwicklung geht gleichmässig von statten, so dass bei einer Menge von 18,2 Grm.

Azobenzol und 10,8 Grm. Phenylhydrazin die Operation in einer Stunde zu Ende ist. Die von diesem Gemisch entwickelte Stickstoffmenge betrug 2330 Ccm. = 2,7 Grm., während 10,8 Grm. Phenylhydrazin 2,8 Grm. Stickstoff enthalten. Sobald die Gasentwicklung nur noch schwach vor sich geht, unterbricht man die Operation, kühlt den Kolbeninhalt ab und giebt absoluten Alkohol in gleichem Volumen zu. Sogleich fällt eine weisse Krystallmasse aus, die aus warmem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzp. 131° erhalten werden kann, die, noch alkoholfeucht, sich an der Luft sehr leicht gelb bis orangeroth färben. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und das Produkt — Hydrazobenzol — von ausgezeichneter Reinheit. Die Identität wurde sicher gestellt durch die Ueberführung in Benzidin mit Hülfe von Mineralsäuren. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert das Produkt Diacetylhydrazobenzol vom Schmelzp. 105°, das eine auffallend grosse Krystallisationsfähigkeit zeigt. Die Eisessiglösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt, liefert glatt und quantitativ reines Azobenzol. Entgegen der Literaturangabe konnte sowohl bei dem nach eben beschriebenem Verfahren gewonnenen Hydrazobenzol als auch bei dem aus Nitrobenzol durch Reduction dargestellten kein campherartiger Geruch wahrgenommen werden.

Auf Hydrazobenzol wirkt übrigens wiederum Phenylhydrazin ein, und zwar lieferten 10,8 Grm. Phenylhydrazin mit $^1/_{10}$ Mol. Hydrazobenzol 750 Ccm. Stickstoff, zugleich wurden reichliche Mengen von Ammoniak frei. Das Reactionsgemisch wurde bis 245° abdestillirt, im Uebergegangenen fand sich viel Benzol und Anilin. Der durchscheinende, schwach bräunliche, dickölige Rückstand ergab bis jetzt noch kein fassbares krystallinisches Produkt. Das Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin (und Homologen) auf Hydrazoverbindungen wird fernerhin erweitert werden.

Amidoazobenzol und Phenylhydrazin. — Aequivalente Mengen von Amidoazobenzol und Phenylhydrazin reagiren bei höherer Temperatur äusserst heftig aufeinander, so dass es nothwendig erscheint, dem Reactionsgemisch ein gleiches Volumen Xylol zuzufügen. Auf diese Weise verläuft die Einwirkung ganz elegant.

Aus diesen Gemischen schied sich nach Beendigung der Stickstoffentwicklung und erfolgter Abkühlung des Kolbens eine feste Krystallmasse aus, während in dem Gemenge von Xylol und entstandenem Benzol und Anilin noch eine bemerkenswerthe Menge von Amidoazobenzol gelöst war. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen Blättchen, die sich an der Luft leicht bräunten, stellten eine Base dar, die in Alkohol und heissem Wasser leicht

löslich ist. Schmelzp. 146°. Der Körper erwies sich als Paraphenylendiamin und wurde durch seine, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Diacetylverbindung und durch seine Dibenzylidenverbindung charakterisirt. Die letztere bildet sich leicht durch Erhitzen von p-Phenylendiamin mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung in Form von silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 140°.

Die Hoffnung, durch Variation der Ansätze zu Amidohydrazobenzol zu gelangen, erfüllte sich nicht, Phenylhydrazin zeigte sich von zu stark reducirender Kraft. Dagegen ist die Ueberführung von Amidoazobenzol durch 2 Mol. Phenylhydrazin zu Anilin und p-Phenylendiamin eine ebenso leichte wie ergiebige, wobei die Schwerlöslichkeit des Diamins in wenig Xylol, resp. Benzol, deren Isolirung vorzüglich zu statten kommt.

Lässt man Phenylhydrazin auf Diazoamidobenzol bei erhöhter Temperatur einwirken, so verläuft die Reaction fast explosionsartig. In Xylollösung geht die Reduction langsam vor sich; ausser Benzol und Stickstoff wurden Anilin und überschüssiges Phenylhydrazin nachgewiesen. Freilich sind reichlich Schmieren vorhanden, welche darauf hindeuten, dass die Reaction auch noch in anderer Richtung verläuft. Die Erwartung, aus dem Reactionsgemisch Diazobenzolhydrür $C_6H_5N = NH$ isoliren zu können, erwies sich als trügerisch.

Die kräftig reducirende Wirkung von Phenylhydrazin auf ungesättigte Stickstoffverbindungen scheint wohl von allgemeiner Art zu sein. Es lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob auch sauerstoffhaltige Verbindungen der Reduction mit diesem Mittel unterliegen würden, und es konnten thatsächlich solche Beobachtungen nach verschiedener Richtung hin gemacht werden. Namentlich Nitro- und Nitrosoverbindungen werden von Phenylhydrazin leicht angegriffen. Erstere ergeben die entsprechenden Amine, ohne dass Zwischenprodukte, wie Azoxyverbindungen etc., wenigstens in fassbarer Menge, gebildet werden. Das Phenylhydrazin wird auch hierbei in Benzol und Stickstoff zerlegt. Die Nitrosoverbindungen reagiren je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise.

Nitrobenzol ergiebt Anilin (Siedep. 182°, Acetanilid, Schmelzp. 112° und Chlorkalkreaction).

o-Nitrotoluol liefert o-Toluidin (Siedep. 197°, Acettoluid, Schmelzp. 109°).

p-Nitrotoluol liefert p-Toluidin (Schmelzp. 45°).

Auf die Nitroverbindungen ist Phenylhydrazin von so kräftiger Wirkung, dass selbst bei Zimmertemperatur, namentlich im Sonnenlicht, innerhalb einiger Tage im Gemisch Wasserabspaltung erfolgt.

o-Nitrophenol giebt unter stürmischer Reaction, Abgabe von Stickstoff und Ammoniak, o-Amidophenol.

Nitrosobenzol giebt Anilin selbst bei Zimmertemperatur.

m-Dinitrobenzol kann sowohl zu Nitroanilin als auch (ebenso wie die Nitroaniline) zu Phenylendiamin reducirt werden.

Nitrosodimethylanilin ergab neben anderen nicht näher charakterisirten Körpern auch Azodimethylanilin. Anormal verlief die Reduction von Nitrosodiphenylamin indem unter heftiger Reaction Stickoxydul abgespalten und Diphenylamin regenerirt wurde. Uebrigens findet auch mit salzsaurem Hydroxylamin die Zurückbildung von Diphenylamin statt.

Auf ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung erweist sich Phenylhydrazin nicht activ genug, ebenso nicht auf Benzylidenphenylhydrazin.

Auf Formanilid wirkt Phenylhydrazin nicht reducirend; in alkoholischer Lösung resultirt beim Kochen Formylphenylhydrazin, im Autoclaven bei ca. 200° wird ameisensaures Ammoniak, resp. Wasser, Ammoniak und Kohlenoxyd, die sich zu carbaminsaurem und kohlensaurem Ammoniak vereinigen, abgespalten. Aus dem stark verharzten Gemisch konnte Formylphenylhydrazin zurückgewonnen werden.

Wird Sulfanilsäure mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin gekocht, so entwickelt sich reichlich Stickstoff und Ammoniak, daneben wird Benzol und Anilin gebildet. Schon während der Operation scheidet sich eine harte Krystallmasse aus, die nach Beendigung der Operation mit Aether total ausgefällt werden kann. Das Produkt löst sich spielend in Wasser und stellt das Ammonsalz einer Säure dar, die auf Zusatz von Mineralsäure in silberglänzenden, flachen Prismen ausfällt und noch nicht bei 270° schmilzt.

Uebrigens wirkt interessanter Weise freies Phenylhydrazin auch auf Phenylhydrazin- und Hydroxylaminchlorhydrat unter Stickstoffabgabe.

Das Studium der Wirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosoverbindungen wurde begonnen ohne Rückerinnerung an die Arbeiten von O. Fischer und Wacker[1]) und von Barr.[2]) Nach gütiger Privatmittheilung des erstgenannten Verfassers an Hrn. Prof. E. v. Meyer zu schliessen, beabsichtigt derselbe nicht, diese Versuche fortzusetzen. Ich werde deshalb das Studium der einschlägigen Verhältnisse fortsetzen.

Dresden, den 15. Juli. Org.-chem. Laborat. der techn. Hochschule.

---

[1]) O. Fischer u. Wacker, Ber. 21, 2609; 22, 622.
[2]) Barr, Ber. 20, 1497.

Zur Kenntniss der Flamme;

von

Nic. Teclu.

(Fortsetzung.)

Meine Mittheilungen über die Flamme[1]), welche im Wesentlichen feststellen, dass durch Entzünden eines in die Luft strömenden Gemenges von Leuchtgas und Luft eine Flamme entsteht, die sich unter Umständen spaltet und selbst theilt, veranlassten mich, um diese Erscheinungen namentlich für Vorlesungszwecke voranschaulichen zu können, eine Reihe von Apparaten zusammenzustellen. Während dieser Arbeit machte ich neue Beobachtungen, welche gleich den früheren, bezüglich ihrer experimentellen Ausführung und Erläuterung in Folgendem besprochen werden sollen.

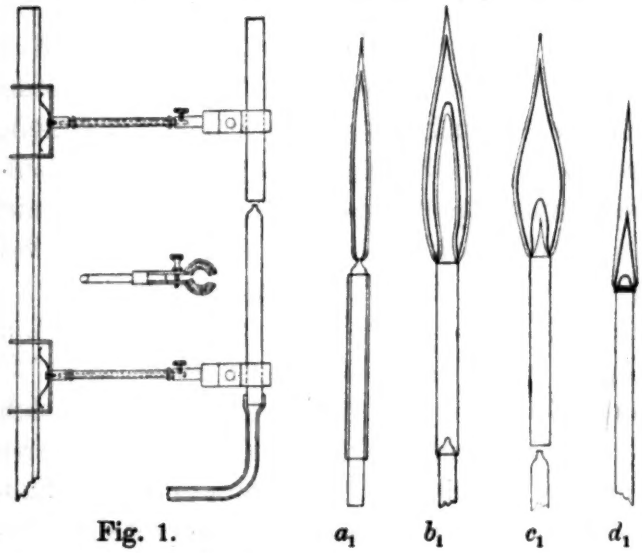


Fig. 1. a_1 b_1 c_1 d_1

Fig. 1[2]) (a_1, b_1, c_1, d_1) stellt einen Apparat vor, welcher aus zwei übereinander verschiebbaren Glasröhren besteht, von denen

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 1891, 246 u. Centr. 1891, **2**, 609. Inzwischen sind folgende Arbeiten in dieser Richtung veröffentlicht worden:

Arthur Smithells u. Henry Ingle, Chem. Soc. **61**, 204—216 u. Centr. 1892, **1**, 122 u. 729.

Vivian B. Lewes, Chemical-News. **65**, 79—81 u. Centr. 1892, **1**, 464.

Arthur Smithells, Chemical-News. **65**, 81—82 12/2. Chem. Soc. **61**, 217—226 u. Centr. 1892, **1**, 466 u. 729.

Arthur Smithells u. Frankland Deut, Chemical-News. **69**, 248—249 25/5 u. Centr. 1894, **2**, 76.

[2]) Die innere Röhre ist 17 Cm. lang und ihre Ausflussöffnung beträgt 1,5 Mm. im Durchmesser. Die äussere Röhre hat eine Länge von 13 Cm. und ist 10 Mm. weit.

die innere an einem Ende spitz ausgezogen, die äussere gleichweit und etwas kürzer ist; letztere passt knapp auf die erstere. Befestigt man durch eine entsprechende Vorrichtung, die engere Röhre mit der Spitze nach oben gerichtet, und verbindet das andere Ende mit der Gasleitung, schiebt man ferner die weitere Röhre über die engere in eine Stellung, bei welcher die Spitze frei herausragt, so wird das aus derselben ausströmende, entzündete Gas mit den charakteristischen Eigenschaften einer Einlochbrennerflamme verbrennen. Sie ist gelbleuchtend, am hellsten im oberen Drittel ihrer Höhe, da durch die Saugwirkung des aus der Röhre strömenden Leuchtgases die Luft in grösseren Mengen in den unteren Theil der Flamme dringt, wo ihre Bestandtheile in verschiedener Weise entleuchtend wirken. Wenn auch in beschränkterem Maasse, verhält sie sich ebenso auch im oberen Theile der Flamme, weshalb letztere von einem entleuchteten Saume umgeben erscheint. Eine Verbrennung geht im Inneren der Flamme nicht vor sich, wie dies durch horizontal und vertical hineingehaltene Holztafeln an den entstehenden Brandfiguren ersichtlich gemacht werden kann. Zwischen dem Leuchtgase und der Luft tritt hier eine schwachleuchtende, brennende Hülle auf. Ursprünglich aus einem Gemenge von Luft und Leuchtgas bestehend, verbrennen in derselben beim Anzünden zunächst Wasserstoff und das sich inzwischen gebildete Kohlenmonoxyd mit Sauerstoff, wodurch das an den brennenden Saum angrenzende Gas so sehr erhitzt wird, dass sich an dieser Stelle eine theilweise Zerlegung der Kohlenwasserstoffe vollzieht[1]), Kohlenstoff frei wird, welcher erglüht und die helle Lichtwirkung der Flamme verursacht. Die Gestalt der Flamme ist das Ergebniss mannigfaltiger Wirkungen. Der Druck, mit welchem das Leuchtgas ausströmt, und die Ausströmungsrichtung desselben, sowie die Diffusionsgeschwindigkeit seiner Bestandtheile, als auch der Querschnitt der Ausflussöffnung und der herrschende Luftdruck werden zunächst die Form der Flamme beeinflussen; ferner die auftretende Verbrennungstemperatur und die Verbrennungsgeschwindigkeit der verbrennenden Grundstoffe; insbesondere aber bewirkt der Umstand, dass der Zutritt des

[1]) Nach Vivian Lewis bildet sich hierbei reichlich Acetylen.

Sauerstoffes in senkrechter Richtung zum oberen Theile der Flamme am meisten gehemmt wird, indem die heissen Gase aus der Flamme direct emporsteigen, das Auslaufen der letzteren in eine Spitze, bis zu welcher, unterstützt durch die Strömung, das Leuchtgas an dieser Stelle am weitesten unverbrannt vordringen kann. Hebt man die äussere Röhre, so wird sich die Flamme auf die erhöhte Mündung der weiteren Röhre aufsetzen, da wegen Mangels an Sauerstoff dieselbe an der ursprünglichen Stelle nicht mehr fortbrennen kann. Wird die äussere Röhre um ein Geringes noch höher gehoben, über die Stelle, an welcher die innere Röhre sich zuzuspitzen beginnt, dann erfolgt von aussen, durch die Saugwirkung des strömenden Gases, der Zutritt von Luft; dem nun ausströmenden Leuchtgase mengt sich Luft bei, welche zunächst eine theilweise Entleuchtung der Flamme verursacht. Diese beginnt von unten und setzt sich nach oben fort; der ohnehin grünlichblau leuchtende untere Theil der Flamme zeigt gleich anfangs, durch die Wirkung des beigemengten Sauerstoffs, eine Spaltung an der Flammenbasis.[1]) Der Zutritt von Sauerstoff kann durch weiteres Heben der äusseren Röhre so geregelt werden, dass der gelbleuchtende Theil der Flamme bis auf eine gelbleuchtende Spitze von der inneren, grünlichblau leuchtenden, brennenden Hülle ersetzt wird, wodurch die Bunsen'sche Reactionsflamme entsteht. Wird die äussere Röhre noch höher gehoben, dann verschwindet die gelbe Spitze; man erhält eine Flamme, in welcher auch die innere, brennende Hülle ausgebildet ist. In diesem Falle berühren sich die beiden Flammen an ihren Spitzen, während nach unten die schon erfolgte, theilweise Spaltung sichtbar wird. Man erhält auf diese Weise eine grünlichblau leuchtende Gesammtflamme, welche in ihrem unteren Theile einen doppelten, in ihrem oberen Theile einen einfachen, schwach violett gefärbten Saum zeigt. Die lebhaftere Färbung des Saumes ist dem Umstande zuzuschreiben, dass längs desselben das Auge durch grössere Schichten der brennenden Hülle hindurchsieht. Steigert man noch mehr den Zutritt von Sauerstoff, dann trennen sich auch an der Spitze die brennenden Hüllen und die Spaltung der

[1]) Die Spaltung der Flamme erfolgt auch bei gleichzeitiger Entleuchtung durch ein indifferentes Gas.

ursprünglichen Flamme geht vollends vor sich; aus den auf Holztafeln erhaltenen Brandprofilen der einzelnen Flammen lässt sich aber auf keine Temperaturdifferenz derselben schliessen. Die Höhe der inneren Flamme nimmt nun weiter in dem Verhältnisse ab, als der Sauerstoffzufluss sich vermehrt, wobei auch die äussere Flamme kürzer und breiter wird. Auch die Farbenerscheinungen ändern sich insofern, als der Zwischenraum der brennenden Hüllen gelblichroth, die innere Flamme dagegen mit zunehmender Verkleinerung heller und grünlichblau erscheint, bis sie endlich bei ihrer geringsten Höhe intensiv grünlichblau leuchtet.[1]) Man erzielt bei dieser Beschaffenheit der Gesammtflamme einen Brandring, nicht nur aus der inneren Flamme als Horizontalprofil, sondern auch aus der äusseren, und der erstere zeigt eine weitergehendere Verkohlung an seiner inneren Contour, während diese Erscheinung an der äusseren Begrenzung der letzteren bemerkbar wird. Auch ist der Brandring der unteren Flamme an seiner inneren Seite bei weitem intensiver, woraus sich ergiebt, dass die Verbrennung in der äusseren Flamme mit Sauerstoff aus der umgebenden, in der inneren mit jenem der beigemengten Luft erfolgt, und die innere Flamme eine gesteigertere Temperatur besitzt.[2]) Es wird demnach die Spaltung der Flamme durch den beigemengten Sauerstoff bewirkt, welcher den Flammenabstand bedingt; letzterer wächst im Verhältniss der zutretenden Sauerstoffmenge, gleich wie der Heizeffect der inneren Flamme. Das verticale Brandprofil der Gesammtflamme zeigt besonders deutlich, wenn die Holztafel nicht zu lange exponirt wird, dass im Inneren der beiden Flammen keine Verbrennung vor sich geht, welche Erscheinung weder in der Bunsen'schen Reactionsflamme, noch in der gewöhnlichen Flamme dieses Brenners zu beobachten ist, da sich bei diesen zu wenig Luft dem Gase beimengt, um einen beträchtlicheren Flammenabstand zu verursachen. Die geringste Vermehrung des Sauerstoff-Zutrittes bewirkt nun das Einschlagen der Flamme, gleichviel,

[1]) Bei dieser Stellung der inneren Flamme ist das durch die weitere Glasröhre strömende Luft-Gasgemenge brennbar. Sind in dieser Röhre Platindrähte eingeschmolzen, so entzünden die durchschlagenden Funken das Gasgemenge und dasselbe entflammt an der Mündung.

[2]) Die Temperaturverhältnisse der Flamme untersuchte zuletzt Vivian Lewes.

ob dies dadurch geschieht, dass die äussere Röhre noch weiter gehoben, oder der Zufluss des Leuchtgases vermindert wird; die einschlagende Flamme führt dann dem aus der Spitze unmittelbar entströmenden Leuchtgase die Entzündungstemperatur zu, wodurch dieses an der ursprünglichen Ausflussöffnung mit gelbleuchtender Flamme fortbrennt. Die Bewegung der einschlagenden Flamme lässt sich genau verfolgen.

Zu diesem Zwecke benutzt man, statt des angeführten Glasbrenners, einen Brenner nach der von mir angegebenen Construction[1]), bei welchem der Zutritt der Luft so weit vermehrt werden kann, dass die innere Flamme sich möglichst verkleinert, ohne aber einzuschlagen. An das Brennerrohr eines solchen Brenners wird unmittelbar, wie es Fig. 2[2]) (a_2, b_2, c_2, d_2) veranschaulicht, mit Hülfe eines Pfropfens ein ziemlich weites und langes Glasrohr angefügt. Entzündet man das durch diesen Apparat strömende Leuchtgas, so entsteht, wenn demselben keine Luft beigemengt wird, an der Mündung des weiteren Glasrohrs die besprochene, gelbleuchtende Flamme; im entgegengesetzten Falle vollzieht sich die Spaltung derselben und die innere Flamme wird bald den niedrigsten Stand erreicht haben. Je nachdem nun diese Röhre durchsichtig, verhältnissmässig lang und weit ist, wodurch eine gleichförmigere, langsamer strömende Leuchtgasmischung erzielt wird, kann eine weitere Bewegung der inneren Flamme nach unten genau beobachtet werden. Bei nur geringer Steigerung der Luftzufuhr sieht man, wie dieselbe sich in die Röhre senkt, während die obere an ihrer ursprünglichen Stelle ruhig fortbrennt, womit thatsächlich die Trennung der beiden Flammen vollzogen ist. Es bestehen hier nämlich zwei entgegengesetzte Bewegungserscheinungen: Das Strömen des Luft-Gasgemenges von unten

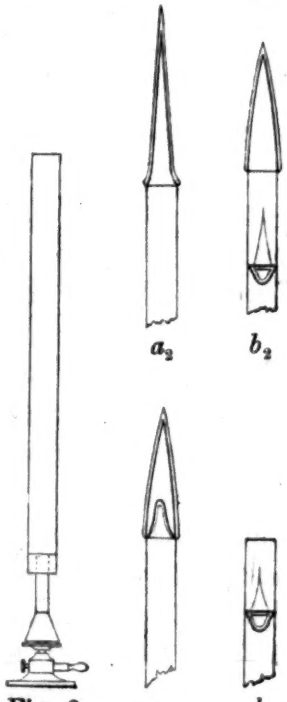


Fig. 2.

[1]) Dies. Journ. 1892, [2] 45, 281.

[2]) Das Glasrohr dieses Apparates ist 50 Cm. lang und 34 Mm. weit.

nach oben und das Abbrennen desselben von oben nach unten. Der jeweilige Stand der beweglichen Flamme wird demnach die Resultirende sein aus der Ausströmungsgeschwindigkeit und der Verbrennungsgeschwindigkeit des Luft-Gasgemenges, und bei Gleichheit der entgegengesetzten Bewegungserscheinungen wird die sich senkende Flamme an einer bestimmten Stelle in der Röhre stehen bleiben. Dies gelingt auch in der That experimentell auszuführen, wenn die Luftregulirungsscheibe des Brenners mit einiger Umsicht gehandhabt wird. Wirkungsvoller gestaltet sich dieser Versuch, sobald nach Einstellung der Flammen dieselben durch Absperren der Gasleitung für einige Augenblicke ausgelöscht werden, und hierauf das Gasgemenge neuerdings durch den Apparat geleitet und entzündet wird; die Flammen nehmen dann sofort ihre früher innegehabten Stellen wieder ein. Erstere unterscheiden sich in mancher Beziehung von einander. Die obere hat eine Kegelform und ist bläulichgrau gefärbt; ihre Temperatur ist verhältnissmässig niedrig und abhängig von dem Abstande der Flammen zu einander.[1]) Es kommen in der ersteren jene brennbaren Gase zur Verbrennung, welche die untere Flamme passirt haben und wegen Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen konnten, so dass sie erst mit dem Sauerstoff der umgebenden Luft zur Verbrennung gelangen. Zu diesen gehören namentlich Wasserstoff und Kohlenmonoxyd. Das Gasgemenge[2]) zwischen den beiden Flammen hat eine wechselnde Zusammensetzung, welche von dem gegenseitigen Abstande der Flammen abhängig ist. Die untere Flamme ist grünlichblau, hellleuchtend und sehr heiss.[3]) Ihre Form gleicht bald einer Schale, bald einer solchen mit nach aussen gebogenen Rändern; oft erscheint diese mit dem Boden nach oben, immer aber hat sie heller gezeichnete Contouren.

Zwischen diesen getrennten Flammen bemerkt man, über der unteren, heissen, gleichsam aus ihrer Höhlung emporsteigend, eine dritte Flamme, welche gelblichroth gefärbt ist. Allmählich wird die Röhre heisser, weshalb das durchströmende

[1]) Bei einem Abstande von 57 Cm. zündet sich am Rande der oberen Flamme der Schwefel nur nach einiger Zeit an.

[2]) Dieses untersuchten: Arthur Smithells und Henry Ingle.

[3]) Bei einem Flammenabstande von 57 Cm. beträgt sie über 1500°.

Gasgemenge eine beschleunigte Geschwindigkeit erhält. Der raschere Strom verursacht eine gesteigerte Saugwirkung, und es mehrt sich der Sauerstoffgehalt in der Röhre, wodurch auch die Verbrennungsgeschwindigkeit wächst. Letztere überwiegt schliesslich, weshalb von Zeit zu Zeit der Luftzutritt regulirt werden muss, wenn man den ursprünglichen Flammenabstand erhalten will.

Dieser Versuch kann auch mit einer langen, gebogenen Glasröhre ausgeführt werden. Aus Fig. 3[1]) ist die Zusammenstellung des Apparates ersichtlich. Man kann unter diesen Bedingungen die früher beschriebenen Erscheinungen wieder beobachten; ein Unterschied zeigt sich nur darin, dass die obere Flamme nicht lange fortbrennt, da die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasgemenges, welches in der oberen Flamme verbrennt, bald grösser wird als die Verbrennungsgeschwindigkeit desselben. Dafür entwickelt die untere Flamme eine steigende Lichtintensität und bewegt sich mit auffallender, wachsender Geschwindigkeit in der Richtung zum Brenner, gleichviel, ob sich die Flamme in der Röhre nach aufwärts, oder nach abwärts bewegt.

Fig. 3.

Aehnliche und neue Erscheinungen bieten sich, wenn der Versuch mit dem Apparat Fig. 4[2]) (a_4, b_4, c_4, d_4, e_4) ausgeführt wird. Dieser besitzt eine Verlängerung des

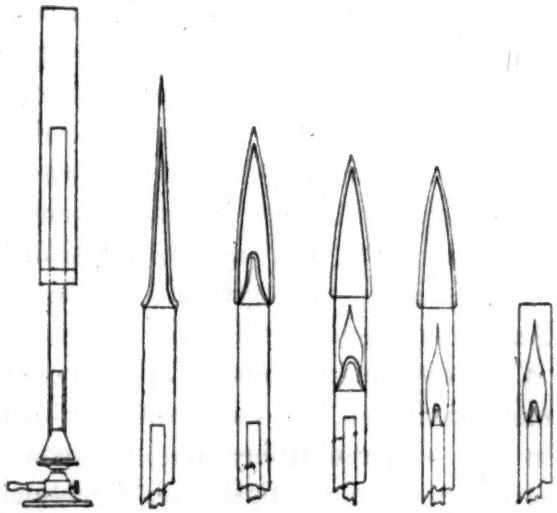


Fig. 4. a_4 b_4 c_4 d_4 e_4

[1]) Diese Röhre ist 20 Mm. weit und hat drei Windungen, von denen jede eine Länge von 72 Cm. besitzt.

[2]) Das innere Rohr ist 34 Cm. lang, 14 Mm. weit; die Höhe desselben in der längeren Röhre beträgt 6,5 Cm. Das längere, äussere Glasrohr ist 26,5 Cm. lang und 28 Mm. weit.

Brennerrohres, welche durch das Aufsetzen eines knapp anschliessenden Glasrohres erreicht wird.[1]) Auch bei diesem Apparate wiederholen sich zunächst die früher angegebenen Erscheinungen; bei entsprechendem Zutritt von Sauerstoff in den Brenner kann man aber in diesem Falle die untere Flamme auf die Mündung der inneren Röhre aufsitzen lassen und die beiden Flammen auf den verschiedenen Röhrenmündungen dauernd erhalten. Steigert man den Luftzutritt, dann wird die untere Flamme kleiner und leuchtender, bis sie schliesslich bei grösserer Sauerstoffzufuhr sich in die Röhre senkt und erlischt; wenn aber im Gegentheil durch die Luftregulirungsscheibe des Brenners der Zutritt von Luft allmählich vermindert wird, bemerkt man an dieser Flamme eine grosse Unruhe. Hemmt man noch mehr den Zufluss von Sauerstoff, dann steigt bei einer bestimmten Einstellung der Regulirungsvorrichtung die untere Flamme in der weiteren Röhre empor, um nur kurze Zeit auf der Mündung dieses Rohres zu verweilen, wo für einige Augenblicke, da die obere Flamme ruhig fortbrennt, die kennzeichnende Erscheinung der gespaltenen Flamme sichtbar wird. Bald senkt sich jedoch die innere Flamme wieder in die weitere Röhre hinab und setzt sich abermals auf die Mündung der engeren Röhre. Dieser Vorgang wiederholt sich in rhythmischem Tempo ohne Unterlass bei richtig gewählter, gleichbleibender Einstellung des Apparates[2]) und unverändertem Gasdrucke. Die Ursache dieser Bewegungserscheinung ist naheliegend. Es senkt sich die innere Flamme durch das weitere Glasrohr, weil das Gasgemenge in demselben eine grössere Verbrennungsgeschwindigkeit als Ausströmungsgeschwindigkeit besitzt. Kommt nun auf diese Weise die innere Flamme allmählich bis auf die Mündung der engeren Röhre, so kann sie hier nicht lange verweilen, weil in der engeren Röhre das Gasgemenge eine grössere Ausströmungsgeschwindigkeit als Verbrennungsgeschwindigkeit hat

---

[1]) Ein solches Ansatzrohr benutzten schon Arthur Smithells und Henry Ingle.

[2]) Gewöhnlich bemerkt man nach einiger Zeit, dass diese Flamme ihre Bewegungen entweder nach oben oder nach unten abkürzt. Wird zuviel Luft eingeleitet, dann steigt sie zu wenig hoch, und ist Mangel an Luft vorhanden, so kommt sie nicht bis zur Mündung der unteren Röhre.

und bei gleichbleibendem Gasdrucke und unveränderter Gaszuflussöffnung die Geschwindigkeit der Strömung in einer engeren Röhre grösser ist, als in einer weiteren. Die Flamme trennt sich somit von der engeren Röhrenmündung und steigt wieder empor. Das in die weitere Röhre einströmende Gasgemenge erreicht nun nicht sofort die früher besessene Verbrennungsgeschwindigkeit, und die Flamme kehrt deshalb nicht gleich wieder zurück, sondern sie vollendet die Steigung bis zur Mündung der weiteren Röhre, weil die weniger dichten Bestandtheile des aus der inneren Röhre ausströmenden Gasgemenges rascher aufsteigen und sich ausbreiten, wodurch dasselbe anfangs sauerstoffärmer sein wird. Zudem wirkt auch die unmittelbare Nähe der heissen Flamme auf das Gasgemenge ein, so dass dieses sich ausdehnt und die Ausströmungsgeschwindigkeit desselben auch aus diesem Grunde überwiegen wird; erst durch das Nachströmen des kühleren, sauerstoffreicheren Gasgemenges, während welcher Zeit die Flamme wieder zur Mündung der weiteren Röhre gelangt ist, stellen sich die früheren Beziehungen wieder her: die Verbrennungsgeschwindigkeit wird neuerdings grösser als die Ausströmungsgeschwindigkeit, und die Flamme beginnt sich abermals in der weiteren Röhre zu senken.

f_4

Die Vorrichtung eines dreifachen Apparates dieser Art, welche mit Hülfe eines Dreibrenners hergestellt werden kann, bringt das Flammenspiel noch mehr zur Geltung. In allen diesen Fällen sieht man auf der unteren Flamme und an diese anschliessend eine dritte, gelblichroth gefärbte auftreten.

Ein Ansatzrohr, im Wesentlichen von derselben früher angeführten Beschaffenheit, an welchem jedoch die weitere Röhre etwas länger ist, wird durch Fig. 4 (f_4) dargestellt.[1]) Dieser Apparat functionirt derart, dass selbst bei dem niedrigsten Stande der Luftregulirungsscheibe, aus Mangel an Sauerstoff,

[1]) Die Länge der äusseren Röhre beträgt 35 Cm.; sie hat eine Weite von 30 Mm. Die engere Röhre ist 40 Cm. lang, 14 Mm. weit und ihre Höhe in der äusseren Röhre beträgt 10 Cm. Die längere Röhre beschleunigt die Ausflussgeschwindigkeit des in derselben sich befindenden heissen Gasgemenges.

die untere Flamme sich nicht auf die Mündung der inneren Röhre setzen kann.[1]) Unter diesen Umständen wird dieselbe sich dieser Stelle zunächst nur nähern, dabei aber ausserordentlich unruhig und geräuschvoll fortbrennen, während die obere Flamme auf der Mündung der äusseren Röhre ruhig erscheint. Man steigert nun den Zutritt von Sauerstoff dadurch, dass man die Gasregulirungsschraube des Brenners, welche anfangs den Leuchtgaszufluss gar nicht hinderte, vorsichtig in der Schliessrichtung dreht, wodurch das Gasgemenge leuchtgasärmer und somit sauerstoffreicher wird. Die geräuschvolle Verbrennung vermindert sich hierauf, hört später ganz auf und die innere Flamme setzt sich, bei entsprechender Stellung der Gasregulirungsschraube, auf die Mündung der inneren Röhre. In diesem Augenblicke wird, durch die Schwingungen des Gasgemenges verursacht, ein durchdringender, anhaltender Ton hörbar, und die obere Flamme verschwindet. Besonders auffallend ist nun die Erscheinung, welche auftritt, wenn durch entsprechende Handhabung der Schraube allmählich mehr Leuchtgas zugeführt wird. Es erscheint die obere Flamme wieder, frei in der Luft schwebend, einige Centimeter hoch über der weiteren Röhrenmündung. Man kann dieselbe, unter wechselndem Tonfall, an dieser Stelle erhalten, auf die Röhrenmündung aufsitzen oder verschwinden lassen, je nach der Stellung, die der Regulirungsschraube gegeben wird. Noch eine Reihe anderer Erscheinungen treten hier auf. Befinden sich die beiden Flammen auf den entsprechenden Röhrenmündungen, so erscheint die obere bläulichgrau, von einem grauen Saum umgeben und über der grünlichblauen, unteren, erhebt sich noch eine andere, gelblichrothe Flamme. Durch die steigende Temperatur in der Röhre wird diese immer länger und ihre Farbe zusehends gelblicher, da sie flüchtige Zersetzungsprodukte des Glases aufnimmt. Sie befindet sich stets unmittelbar über der unteren

---

[1]) Das Auftreten der erwähnten Erscheinung ist auch von dem jeweiligen Gasdrucke abhängig; bei grösserem Drucke wird die innere Röhre weiter in die äussere Röhre geschoben, und ist der Druck geringer, dann wird die innere Röhre entsprechend aus der weiteren herausgezogen. Auf diese Weise vermehrt oder vermindert man die Ausströmungsgeschwindigkeit und stellt die erforderlichen Bedingungen für den Versuch her.

Flamme und ist im Wesentlichen eine Wasserstoffflamme.[1]) Ihre gelblichrothe Färbung wird durch die Sonnenstäubchen verursacht, welche aus der beigemengten Luft herrühren. Sie wird sofort nach der Spaltung der Flamme sichtbar und ist aus dem Grunde in jenen aller Heizbrenner zu sehen; es dringen bei diesen die Sonnenstäubchen auch aus der umgebenden Luft ein. Besonders bemerkenswerth ist der Umstand, dass die Wasserstoffflamme im Gegensatz zu den anderen, welche Oberflächenflammen sind, massiv erscheint; ihre Verbrennungsgeschwindigkeit wird jedoch durch die bedeutenden Mengen beigemischter Gase sehr verzögert. Demzufolge ist auch ihre Temperatur eine verhältnissmässig nicht sehr hohe, wodurch sich auch die Erscheinung erklärt, dass bei möglichst weitgehender Spaltung der Brennerflamme auch aus der oberen Flamme als Horizontalprofil ein Brandring mit der Holztafel erhalten werden kann. Dies gelingt aber nur, wenn der Versuch rasch durchgeführt wird; bei längerem Belassen der Holztafel in der Flamme bildet sich durch Einwirkung der Wasserstoffflamme statt des Ringes eine Brandfläche. Verschwindet die obere Flamme, dann wird an dieser Stelle eine dem grauen Rauche ähnliche Erscheinung sichtbar, an welcher die schwebende Flamme gleitet oder haftet. Diese Erscheinung wird durch das ausströmende Gasgemenge, bestehend aus den heissen, von unten beleuchteten, gasförmigen Produkten, hervorgerufen, in denen namentlich der Wasserdampf das Licht reflectirt. Durch dieses Gasgemenge strömen auch die brennbaren Gase empor, welche die obere Flamme bilden. Dieser Versuch ist insbesondere deshalb bemerkenswerth, weil er ersichtlich macht, dass auch die obere Flamme beweglich ist und gleich wie die untere stets jene Stelle einnimmt, bei welcher die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasgemenges der Verbrennungsgeschwindigkeit desselben gleich ist.[2]) Man

---

[1]) Entzündet man Wasserstoff an der Luft, welcher aus einer ausgeglühten Platinröhre strömt, so hat die entstehende Flamme dieselbe gelblichrothe Färbung; sie ist nur dicht an der Ausflussöffnung blau gefärbt.

[2]) Zu diesen Versuchen ist mit Rücksicht auf die angegebenen Dimensionen des Apparates ein Gasdruck von etwa 30 Mm. Wasser unter sonst gewöhnlichen Umständen erforderlich.

kann auch in anderer Weise vorgehen, um diese Erscheinungen hervorzurufen, indem man nämlich die abkühlende Wirkung eines Metalldrahtnetzes benutzt. Es wird die obere Mündung des besprochenen Glasbrenners mit einem horizontal abschliessenden Eisendrahtnetz[1]) versehen, das Leuchtgas durch den Apparat geleitet und angezündet. Die anfänglich gelbleuchtende Flamme wird durch Heben der äusseren Röhre bald entleuchtet, sie spaltet sich dann; allein die untere Flamme kann hier nicht einschlagen, da das abkühlende Drahtnetz die Fortpflanzung der Entzündungstemperatur zum Gasgemenge in der Röhre verhindert. Eine weitere Entfernung der unteren Röhrenmündung von der Ausflussöffnung des Gases vermehrt aber dadurch, dass ein Theil des letzteren seitlich entweicht, der andere Theil grössere Schichten von Luft passiren muss, den Sauerstoffgehalt des in der Röhre aufsteigenden Gasgemenges. Durch diese Vorrichtung ist es deshalb auch möglich, die äusserste Grenze der Sauerstoffzuführung zu erreichen. Demzufolge bemerkt man, wie durch allmähliches Heben der äusseren Röhre die untere Flamme in ihrer Höhe zusehends abnimmt, sich immer mehr abplattet, bis sie schliesslich als eine intensiv leuchtende, bläulichgrün gefärbte Fläche erscheint. Die Wasserstoffflamme, welche sofort anschliessend über der unteren Flamme erscheint, folgt in allen Bewegungen der letzteren.[2]) Auch die obere Flamme, welche hier nicht auf einer besonderen Röhrenmündung aufsitzt, verhält sich bezüglich ihrer Formveränderung genau wie die untere. Im weiteren Verlaufe des Versuches gelangt die Wasserstoffflamme, indem die obere Flamme sich senkt, unter die brennende Hülle der letzteren und bald erscheint dann jene des Wasserstoffes für kurze Zeit isolirt; gleichzeitig erglüht das Netz als Beweis, dass diese Flamme massiv ist. Endlich versenkt sich auch diese in das Netz und eine andere, weisslichgrau gefärbte Flamme, welche sehr schwach leuchtend, ebenfalls massiv und ziemlich gross ist, wird sichtbar. Diese bewegt sich aber bei

[1]) Ein Platindrahtnetz erscheint nicht vortheilhaft, da dasselbe beim Erglühen eine zu grelle Lichtwirkung verursacht.

[2]) Diese Erscheinung tritt in gleichem Maasse auf, wenn das Glasrohr durch ein Platinrohr, und das Eisendrahtnetz durch ein Platindrahtnetz ersetzt wird.

weiterer Steigerung des Luftzutrittes nicht in derselben Richtung nach abwärts, sondern trennt sich von dem Netze, steigt nach aufwärts und erlischt. In dieser Flamme verbrennt die möglichst geringe Menge von Leuchtgas mit überschüssig beigemengter Luft. Es erfolgt in derselben die weitgehendste Entleuchtung und die äusserste Erniedrigung der Temperatur. Der Apparat kann auch in der Weise eingestellt werden, dass man bei finsterer Umgebung aus der nächsten Nähe gleichzeitig alle vier Flammen sehen kann.[1])

Eine weitere Abbildung, welche mit Fig. 5[2]) gegeben ist, zeigt eine Zusammenstellung zweier Apparate von ähnlicher Einrichtung über einander zusammengefügt. Es kann durch diese Vorrichtung, während sich an der obersten Mündung die äussere Flamme befindet, die innere zunächst auf die Mündung der höherstehenden und dann auf jene der tieferstehenden, inneren Röhre gestellt und dauernd erhalten werden. Der letztere Vorgang erfordert jedoch die Zuleitung relativ grösserer Mengen von Luft, deren gesteigerter Zutritt durch entsprechende Verminderung des Leuchtgaszuflusses vermittelst der Gasregulirungsschraube erreicht wird.

Fig. 5.

Die angeführten Beobachtungen weisen darauf hin, dass bei der Verbrennung des Leuchtgases an der Luft im Wesentlichen nur zwei Flammen in Betracht kommen: die des Kohlenmonoxydes und jene des Wasserstoffes. Abgesehen davon, dass in der gelbleuchtenden Flamme des Leuchtgases ausgeschiedener, glühender Kohlenstoff die gelbe Färbung bewirkt, ist die Flamme an sich blau gefärbt.[3]) Diese Färbung kann jedoch von keiner Flamme eines Kohlenwasserstoffes herrühren, denn selbst das Sumpfgas verbrennt noch mit einer gelblichleuchtenden Flamme. Eine blaue Flammenfärbung kann demnach nur von dem mit blauer

---

[1]) Für diese Versuche eignet sich besonders ein Brennerrohr aus Platin.

[2]) Die Brennerröhre ist 33 Cm. lang, 13 Mm. weit und ragt in der Länge von 16,5 Cm. in die weitere Röhre hinein. Letztere ist 41 Cm. lang, 27 Mm. weit; die Höhe derselben in der nächst weiteren Röhre beträgt 7,5 Cm. Die weiteste Röhre ist 40 Cm. lang und 37 Mm. weit.

[3]) Dies ist an dem unteren Theile einer jeden gelbleutenden Flamme zu sehen.

Farbe verbrennenden, in der Flamme reichlich vorhandenen Verbrennungsprodukte Kohlenmonoxyd und dem mit ähnlicher Farbe verbrennenden Wasserstoff herrühren.[1]) Strömt Leuchtgas in die Luft, dann entstehen zwischen letzterer und der Ausflussöffnung zwei Zonen, die des Leuchtgases und jene des Gemenges von Luft und Leuchtgas. Das Gemenge bildet die Flamme, wenn das Leuchtgas entzündet wird. Sie ist gleichbedeutend mit dem Saume, welcher an der gelb, oder blauleuchtenden Flamme beobachtet wird. Dort, wo dieser Saum und das Leuchtgas sich berühren, leuchtet abgeschiedener Kohlenstoff, brennendes Kohlenmonoxyd und brennender Wasserstoff und, wenn die Flamme blauleuchtend ist, nur letztere. Das entstandene Kohlendioxyd und der Wasserdampf durchdringen die Flamme, in welcher ebenfalls die Verbrennung der früher erwähnten Gase vor sich geht und wirken entleuchtend, wie auch der eintretende Stickstoff und der oxydirende Sauerstoff; wo das Gemenge und die Luft sich berühren, hört jede Lichtwirkung auf. Diese Beziehungen ändern sich einigermassen mit der Grösse der Flammenoberfläche. Ist letztere verhältnissmässig sehr klein, wie meistens bei grösseren Ausflussöffnungen, dann entweichen aus der Flamme selbst brennbare, unverbrannte Gase, und dieselbe russt auch unter solchen Umständen. Bei sehr ausgedehnter Flammenoberfläche, die dann vorhanden ist, wenn aus einer sehr kleinen Ausflussöffnung wenig Leuchtgas ausströmt, verliert die Flamme die intensive, gelbe Lichtwirkung und nimmt eine bläuliche Färbung an, weil die Kohlenstofftheilchen gleich bei ihrer Ausscheidung, ohne in Gluth zu gelangen, verbrennen. Auch in dem Falle, wenn ein strömendes Gasgemenge von Luft und Leuchtgas an der Luft verbrennt, lassen sich an den entstehenden Flammen dieselben, früher erwähnten Erscheinungen beobachten. Ist wenig Luft dem Gase beigemengt, so hat die Flamme noch eine leuchtende Spitze. In diesem Falle tritt der bemerkenswerthe Umstand ein, dass der noch gelbleuchtende Theil der Flamme Sauerstoff von der umgebenden, der untere Theil aber, von der beigemengten Luft erhält.

---

[1]) Bei Abwesenheit der Sonnenstäubchen ist die Wasserstoffflamme bläulich gefärbt.

Etwas mehr beigemischter Sauerstoff verursacht das Verschwinden der gelbleuchtenden Flammenspitze, und die weiteren Erscheinungen an dieser Flamme sind abhängig, abgesehen von der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasgemenges, mit welcher auch die Steigerung der Luftzufuhr und die Zunahme des Flammenabstandes wächst, auch noch von der Verbrennungsgeschwindigkeit des zur Verbrennung kommenden Gasgemenges. Es ist nämlich, bei einem äquivalenten Gehalte an Sauerstoff, die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Gemenges von Sauerstoff mit Wasserstoff weit grösser, als jene von Sauerstoff mit Kohlenmonoxyd. Es wird demnach in der unteren Flamme und in jener anschliessend über dieser sich befindenden, die grössere Menge von Wasserstoff, in der oberen meist Kohlenmonoxyd verbrennen. Diese Beziehungen ändern sich aber sehr bedeutend, wenn die mit einander verbrennenden Gase in einem anderen Verhältnisse vorhanden sind, als es die entstehenden Verbrennungsprodukte erfordern, oder sich fremde Gase beimengen; da wird die Verbrennungsgeschwindigkeit verzögert, auch werden langsamer verbrennende Gasgemenge durch rascher verbrennende entzündet.

Bezüglich der Flammenfärbung lassen sich, ausser der Lichtwirkung des ausgeschiedenen, glühenden Kohlenstoffes, in nicht sehr ausgesprochener Reinheit die Grundfarben Gelb und Blau unterscheiden, aus welchen, da das Gelb röthlich auftritt, insbesondere die Mischfarben Violett und Grün in verschiedenen Schattirungen zu beobachten sind. Der gelbröthliche Farbenton rührt von der Wasserstoffflamme und der bläuliche namentlich von der Kohlenmonoxydflamme her. Diese Flammen durchdringen sich. Die violette Färbung des Flammensaumes wird durch den röthlichen Farbenton der Wasserstoffflamme und den bläulichen des Kohlenmonoxydes bewirkt, wobei die lichtschwächere Färbung mit grünlichem Ton, die hier gleichzeitig gesehen werden müsste, insbesondere durch die auftretende Farbenveränderung verdeckt wird, welche durch das wirksame Entleuchtungsvermögen des Stickstoffes, Kohlendioxydes und des Wasserdampfes erfolgt. Sobald dem Leuchtgase mehr Luft beigemengt wird, spaltet sich sowohl die Flamme des Kohlenmonoxydes, als die des Wasserstoffes. Die ungleiche Diffussions- und Verbrennungsgeschwindigkeit dieser Gase

bewirken auch verschieden grosse Spaltungsflammen und Flammenabstände. Die Wasserstoffflamme hat eine sehr voluminöse, obere und eine ziemlich wenig ausgedehnte, untere Flamme; im Gegensatze zu der Kohlenmonoxydflamme, bei welcher das umgekehrte Verhältniss auftritt. Spaltet sich daher die Kohlenmonoxydflamme, so ist der entstehende Flammenzwischenraum, sofern die gespaltenen Flammen eine gemeinsame Flammenbasis besitzen, mit der gelblichroth gefärbten, oberen Flamme des Wasserstoffes ausgefüllt. Eine weitere Farbenveränderung sieht man ferner in der unteren Flamme, deren bläulichgrüne Färbung mit wachsender Entfernung von der oberen zusehends heller wird, da diese Flamme fortwährend an Lichtintensität zunimmt.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im März 1895.

(Fortsetzung folgt.)

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von E. v. Meyer.

III. B. Marquardt: Ueber die Einwirkung einiger Diazoverbindungen auf Cyanessigsäureäthylester.

Im Anschluss an die Arbeiten von Krückeberg[1]) und P. W. Uhlmann[2]) sind die folgenden Versuche ausgeführt. Man konnte aus jenen Untersuchungen schliessen, dass die mittelst Diazoverbindungen aus Cyanessigester hervorgehenden stabilen Modificationen Phenylhydrazone sind, z. B. $C.(CN).COOC_2H_5$ / $N.NHC_6H_5$. Sollten aber nicht zuerst die wahren Benzolazokörper, wie $CH(CN).COOC_2H_5$ / $N=NC_6H_5$, als labile Modificationen entstehen und unter günstigen Bedingungen zu fassen sein?

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 321. [2]) Das. 51, 217.

Wenn auch diese Annahme für die labilen Körper nicht bewiesen ist, so sollen doch der Einfachheit wegen dieselben im folgenden demgemäss bezeichnet werden, also:

Benzolazocyanessigester $\begin{matrix} C.H(CN)COOC_2H_5 \\ \| \\ N:NC_6H_5 \end{matrix}$ = α-Modification (labil).

Phenylhydrazoncyanessigester $\begin{matrix} C(CN)COOC_2H_5 \\ \| \\ N.NHC_6H_5 \end{matrix}$ = β-Modification (stabil).

Zweck der Untersuchung war, den Einfluss des mit der Diazogruppe verbundenen Radicals auf die Natur des mit Cyanessigester entstehenden Produkts kennen zu lernen, um so vielleicht der Erkenntniss der Ursache jener Isomerie näher zu kommen.

Metabromphenylhydrazoncyanessigester, $CNC(NNHC_6H_4Br)COOC_2H_5$.

Um diesen Körper zu erhalten, habe ich Metabromanilin ($NH_2:Br = 1:3$) angewandt; und zwar habe ich zunächst nach der Krückeberg'schen Methode eine abgewogene Menge Cyanessigester in Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und essigsaures Natron zugegeben. Darauf wurde die berechnete Menge Bromdiazobenzolchlorid hinzugefügt. Auf diese Weise gelang es mir nicht, zu nennenswerthen Resultaten zu kommen. Auch die von Uhlmann benutzte Methode wurde angewandt, wonach eine gewogene Menge Bromanilin in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und mit Amylnitrit diazotirt wurde, darauf liess man die berechnete Menge Cyanessigester zufliessen, verdünnte mit Wasser und erwärmte auf dem Wasserbad auf 60°. Doch auch dieser Weg führte nicht zu dem gewünschten Resultate. Dagegen hat sich folgende Methode als sehr brauchbar erwiesen. 8,5 Grm. Bromanilin werden in Eisessig gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und 13 Grm. 33procent. Salzsäure zugegeben, eine etwaige Ausscheidung wird durch Erwärmen gelöst. Die so erhaltene klare Lösung wird durch hineingeworfene Eisstückchen auf 0° gehalten, und dann 3,5 Grm. Natriumnitrit in Lösung zugegeben; während der ganzen Operation wird tüchtig gerührt. Dann

stellt man die Lösung in eine Kältemischung, lässt etwa $^1/_4$ Stunde stehen und trägt 6 Grm. Cyanessigester ein; man lässt das Gemisch noch eine weitere halbe Stunde in der Kältemischung. Alsdann wird mit krystallisirtem Natriumacetat versetzt, worauf sich der Körper in starken Flocken fast quantitativ ausscheidet.

Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroïn. Aus Alkohol scheidet sie sich drusenförmig in schönen Krystallen von gelber Farbe ab. Der mehrmals umkrystallisirte Körper schmilzt bei 102°.

Die Analyse ergab folgende Werthe, die der Zusammensetzung der erwarteten Verbindung $CNC(NNHC_6H_4Br)COOC_2H_5$ entsprechen.

0,157 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2554 Grm. CO_2 und 0,0495 Grm. H_2O = 44,37% C und 3,50% H.

0,0908 Grm. gaben bei 15° und 761 Mm. Druck 11,1 Ccm. N = 14,26% N.

0,0995 Grm. Substanz gaben 0,0626 Grm. AgBr = 26,95% Br.

Die Brombestimmung wurde mit Kalk ausgeführt, beim Einschluss mit Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr wurde zu wenig Bromsilber gefunden.

Berechnet für $CNC(NNHC_6H_4Br)COOC_2H_5$:		Gefunden:
C	44,59	44,37 %
H	3,37	3,50 „
N	14,19	14,26 „
Br	27,02	26,95 „.

Um die beiden zu erwartenden Modificationen darzustellen, versuchte ich, das Kalisalz durch Auflösen des erhaltenen Esters in Kalilauge zu gewinnen. Wegen der schweren Löslichkeit der Alkalisalze musste etwas Alkohol zugegeben werden. — Die alkalische Lösung wurde in zwei Theile getheilt, wovon der eine mit Kohlensäure übersättigt wurde. Der ausgefallene Körper zeigte den Schmelzp. 102°, war also der Bromphenylhydrazoncyanessigester (β).

Der andere Theil wurde mit Salzsäure versetzt. Es entstand ein ziemlich starker Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Sein Schmelzpunkt wurde bei 153° gefunden; hiernach war der isomere Brombenzolazocyanessigester, wahrscheinlich (α) ent-

standen; der ursprünglich erhaltene Körper bestand also hauptsächlich aus dem stabilen Körper (β).

In der That zeigte es sich, dass der labile Körper von höherem Schmelzpunkt durch Kochen mit Alkohol in den stabilen (Schmelzp. 102°) übergeht. Dasselbe wurde beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wahrgenommen.

Von dem bei 153° schmelzenden Körper wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0,1315 Grm. Substanz gaben bei 14° und 750 Mm. Druck 16,3 Ccm. Stickstoff = 14,36% N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,36	14,19 %.

Löslichkeitsbestimmung. — Wie die von Krückeberg durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Cyanessigester gewonnenen Verbindungen eine wesentliche Verschiedenheit der beiden Modificationen hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Benzol zeigten, so war dies auch von den von mir erhaltenen Körpern zu erwarten. Bei diesen Bestimmungen zeigt es sich, dass Löslichkeit und Schmelzpunkttemperatur in umgekehrtem Verhältniss stehen. Schmilzt der Körper hoch, so ist er weniger löslich, als die niedriger schmelzende isomere Modification.

Für den Metabromphenylhydrazoncyanessigester wurden bei 15° folgende Löslichkeiten gefunden.

Brombenzolazocyanessigester (α). Schmelzp. 153°. In 10,9837 Grm. Benzol lösten sich 0,0917 Grm., d. h. 100 Grm. Benzol lösen 0,8348 Grm. des Körpers. Bromphenylhydrazoncyanessigester (β). Schmelzp. 102°. In 9,9443 Grm. Benzol lösten sich 0,5175 Grm., d. h. 100 Grm. Benzol lösten 5,2039 Grm. der β-Modification des Esters. Verhältniss der Löslichkeiten $\alpha : \beta = 1 : 6$.

Verseifungsversuch mit alkoholischer Kalilauge. — Um die freie Metabromphenylhydrazoncyanessigsäure zu bekommen, wurden 4 Grm. des Esters mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Statt des erwarteten Kaliumsalzes der freien Metabromphenylhydrazoncyanessigsäure fällt der Bromphenylhydrazonkaliumcyanessigester aus, der in Wasser gelöst mit Salzsäure versetzt die labile bei 153° schmelzende Modification, den Brombenzolazocyanessigester, giebt.

Einwirkung von wässriger Kalilauge. — 4 Grm. des Esters wurden mit überschüssiger, wässriger Kalilauge längere Zeit gekocht. Der Ester geht unter starker Ammoniakentwicklung vollständig in Lösung. Nachdem diese so erhaltene Lösung stark verdünnt worden war, wurde sie vorsichtig mit Salzsäure versetzt; es entstand ein rothbrauner, flockiger Niederschlag, der in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist. Eine Analyse des erhaltenen Körpers konnte nicht gemacht werden, da die Ausbeute eine zu geringe war, doch lässt sich wohl annehmen, dass er die Bromphenylhydrazonessigsäure $CH(NNHC_6H_4Br)COOH$ darstellt, gemäss folgender Reactionsgleichung:

$$CNC(NNHC_6H_4Br)COOC_2H_5 + 2KOH + 2H_2O =$$
$$CNCOOHNNHC_6H_4Br + C_2H_5OH + K_2CO_3 + NH_3.$$

Die Säure schmilzt bei 167°, nachdem sie bei 160° unter Braunfärbung sich zu zersetzen angefangen hat.

Die alkoholische Lösung dieses Körpers giebt mit den Lösungen der Metallsalze Fällungen, und zwar mit Silbernitrat ein gelblichweisses Salz, das sich in Flocken absetzte. Mit Bleinitrat bekam ich einen weissen, mit Kupfersulfat einen grünlichen, krystallinisch sich abscheidenden Niederschlag. Eisenchloridlösung giebt eine braune, ebenfalls krystallinische Fällung.

Dibromphenylhydrazoncyanessigester.

Zur Darstellung des Dibromphenylhydrazonessigesters wurde Paradibromanilin vom Schmelzp. 54°—55° angewandt ($NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 5$). 6 Grm. Dibromanilin wurden unter Erwärmen in Eisessig gelöst. Auf Zusatz von Wasser und der berechneten Menge (6,5 Grm.) Salzsäure fielen grössere Mengen wieder aus, die indessen beim Diazotiren bis auf ganz geringe Mengen in Lösung gingen. Die Lösung wurde durch ein Faltenfilter, in dem sich Eisstückchen befanden, gegossen und in der Kälte mit der berechneten Menge Cyanessigester versetzt (3 Grm.). Nach einiger Zeit salzt man mit Natriumacetat aus. Der erhaltene Körper hat eine schön hellgelbe Färbung und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 160°.

Die Analyse gab folgende auf die Formel

$$CNC(NNHC_6H_3Br_2)COOC_2H_5$$

stimmende Werthe.

0,1975 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2546 Grm. CO_2 und 0,0414 Grm. H_2O, entsprechend 35,14% C und 2,33% H.

0,3348 Grm. Substanz gaben bei 10° und 754 Mm. Druck 33,2 Ccm. Stickstoff = 11,78% N.

0,2285 Grm Substanz gaben 0,2274 Grm. AgBr = 42,57% Br.

Berechnet für $CNC(NNHC_6H_3Br_2)COOC_2H_5$:		Gefunden:
C	35,2	35,14 %
H	2,4	2,33 „
N	11,2	11,78 „
Br	42,66	42,57 „.

Auch diese Verbindung wurde in Kalilauge gelöst, und davon ein Theil mit Salzsäure, ein anderer Theil mit Kohlensäure ausgefällt. Der mit Salzsäure erhaltene Körper schmilzt bei 172°, der mit Kohlensäure ausgefällte bei 144°. Es muss daher angenommen werden, dass der ursprünglich erhaltene Körper ein Gemisch beider Modificationen ist, ähnlich wie Krückeberg dies für seinen Benzolazocyanessigester beobachtet hatte. Eine Stickstoffbestimmung des labilen Körpers, Dibrombenzolazocyanessigester (β), ergab folgende Werthe:

0,1985 Grm. Substanz gaben bei 4° und 752 Mm. 18,4 Ccm. Stickstoff = 11,26% N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,2	11,26 %.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab folgende Zahlen, die jedoch keinen Anspruch auf Richtigkeit machen dürfen, da bei diesen Versuchen keine absolut reinen Präparate zur Verfügung standen.

Dibrombenzolazocyanessigester (α). Schmelzp. 172°. In 7,2735 Grm. Benzol lösten sich 0,0505 Grm., mithin lösen sich in 100 Thln. Benzol 0,6943 Grm.

Dibromphenylhydrazoncyanessigester (β). Schmelzp. 144°. In 5,6075 Grm. Benzol lösten sich 0,0065 Grm., mithin lösen sich in 100 Thln. 0,1159 Grm.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine wässrige Lösung des Kaliumbenzolazocyanessigesters erhielt Krückeberg die bei 166° schmelzende Metaverbindung.

Tribromphenylhydrazoncyanessigester.

Das Tribromanilin wurde nach den Angaben von Silberstein[1]) bereitet und zwar symmetrisches Tribromanilin

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 101.

(NH_2:Br:Br:Br = 1:2:4:6) vom Schmelzp. 119°. — 16,5 Grm. desselben werden in Eisessig suspendirt, mit Wasser etwas verdünnt und 13 Grm. (33%) Salzsäure zugesetzt. Das Gemenge wird durch Eis auf 0° gehalten. 3,5 Grm. Natriumnitrit werden in wenig Wasser gelöst und unter stetem Umrühren und sorgfältigem Kühlen zugegeben. Das meiste Tribromanilin geht in Lösung, der Rückstand wird abfiltrirt, wobei man darauf achten muss, dass die Lösung gut gekühlt wird. Nach etwa $^1/_4$ Stunde giebt man 6 Grm. Cyanessigester zu; nach einer weiteren halben Stunde wird mit Natriumacetat ausgesalzen. Der ausfallende Ester wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn nach mehrmaligem Umkrystallisiren in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 144°.

Die Analyse ergab Werthe, die auf den Körper $CNC(NNHC_6H_2Br_3)COOC_2H_5$ stimmen.

0,3805 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3996 Grm. CO_2 und 0,07 Grm. H_2O = 28,64% C und 2,044% H.

0,183 Grm. Substanz gaben bei 14° und 758 Mm. Druck 14,6 Ccm. Stickstoff = 9,33% N.

0,254 Grm. Substanz gaben 0,3137 Grm. Bromsilber = 52,84% Br.

Berechnet für $CNC(NNHC_6H_2Br_3)COOC_2H_5$:		Gefunden:
C	29,07	28,64 %
H	1,76	2,04 „
N	9,25	9,33 „
Br	52,86	52,84 „.

Auch der Tribromphenylhydrazoncyanessigester löst sich schwer in Alkalien, leichter nach Zugabe von etwas Alkohol. Die alkalische Lösung wurde zum Theil mit Salzsäure versetzt, zum anderen Theile wurde Kohlensäure in dieselbe bis zur Sättigung eingeleitet.

Der durch Salzsäure ausgefällte Tribrombenzolazocyanessigester, die labile (α)-Modification, schmilzt bei 134°, während der Tribromphenylhydrazoncyanessigester, die durch Kohlensäure gefällte stabile (β)-Modification, bei 141° schmilzt. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt und durch Kochen mit Alkohol geht der labile Körper in den stabilen über.

Eine Stickstoffbestimmung des labilen Körpers zeigte Uebereinstimmung mit dem Gehalt des ursprünglich erhaltenen Körpers.

0,2335 Grm. Substanz gaben bei 10° und 750 Mm. Druck 18,4 Ccm. Stickstoff = 9,28 %.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,25	9,28 %.

Löslichkeitsbestimmung.

Tribrombenzolazocyanessigester (α- labile Modification). Schmelzp. 134°. In 10,6365 Grm. Benzol lösten sich bei 15° 0,9415 Grm. des Tribrombenzolazocyanessigesters (α-Modification), mithin 8,852 Grm. in 100 Grm. Benzol.

Tribromphenylhydrazoncyanessigester (β- stabile Modification). Schmelzp. 141°. In 10,6365 Grm. Benzol lösten sich 0,5853 Grm., mithin in 100 Grm. Benzol 5,103 Grm.

Das Verhältniss der Löslichkeiten ist folgendes: $\alpha : \beta = 17{,}3 : 10$.

Hinsichtlich der Verseifung gilt dasselbe, was über den Metabromphenylhydrazoncyanessigester gesagt wurde; es entstand immer das Kaliumsalz des Esters, das durch Zersetzen mit Salzsäure die bei 134° schmelzende labile Modification gab.

α-Naphtylhydrazoncyanessigester.

Um diese Verbindung zu erhalten, löste ich 14,4 Grm. α-Naphtylamin in Eisessig, verdünnte mit Wasser, fügte 26 Grm. Salzsäure (33procent.) zu und diazotirte unter guter Kühlung mit einer Lösung von 7 Grm. Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser. Die Lösung blieb vollständig klar. Nach einigem Stehen wurden 12 Grm. Cyanessigester zugegeben und mit Natriumacetat ausgesalzen. Der erhaltene braunrothe Körper wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei 147° gefunden.

Die Analyse ergab folgende für den Körper

$$CNC(NNHC_{10}H_7)COOC_2H_5$$

stimmende Werthe:

0,117 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2891 Grm. Kohlensäure und 0,053 Grm. Wasser = 67,38 % C und 4,95 % H.

0,1525 Grm. Substanz gaben bei 5° und 749 Mm. Druck 19,8 Ccm. Stickstoff = 15,65 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,41	67,38 %
H	4,86	4,95 „
N	15,73	15,65 „.

Um die beiden Modificationen des Esters zu erhalten, wurde das Kaliumsalz dargestellt, das sich im Gegensatz zu den Kaliumsalzen der vorher erwähnten Körper sehr leicht in Wasser löst.

Die mit Salzsäure und Kohlensäure ausgefällten Modificationen zeigten schon hinsichtlich ihrer Färbung grosse Verschiedenheit. Der labile Körper, Naphtalinazocyanessigester (α), ist schön braunroth gefärbt, der stabile dagegen, Naphtylhydrazoncyanessigester (β), gelbbraun. Ersterer schmilzt bei 105°, letzterer bei 147°.

Auch bei dieser Verbindung geht der labile Körper durch Kochen mit Alkohol, sowie Erhitzen über den Schmelzpunkt in die stabile Form über.

Löslichkeitsbestimmung.

α-Naphtalinazocyanessigester (labile Modification α). Schmelzpunkt 105°. In 12,6267 Grm. Benzol sind 0,442 Grm. des Esters gelöst, mithin in 100 Grm. Benzol 3,5006 Grm.

α-Naphtylhydrazoncyanessigester (stabile Modification β). Schmelzp. 147°. In 9,3475 Grm. Benzol sind 0,2195 Grm. gelöst, mithin in 100 Grm. Benzol 2,3482 Grm. des Esters.

Das Verhältniss der Löslichkeiten ist folgendes $\alpha : \beta = 15 : 10$.

Eine Stickstoffbestimmung des α-Naphtalinazocyanessigesters (α) ergab folgenden Werth: 0,1225 Grm. Substanz gaben bei 4° und 755 Mm. Druck 16 Ccm. Stickstoff = 15,93% N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,73	15,93 %.

Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. — Eine abgewogene Menge des α-Naphtylhydrazoncyanessigesters wurde am Rückflusskühler mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden gekocht. Man erhält so das Kalisalz der α-Naphtylhydrazoncyanessigsäure

$$CNC(NNHC_{10}H_7)COOH,$$

das sich allerdings nur in geringem Maasse ausscheidet, da es in Alkohol verhältnissmässig leicht löslich ist. Das Salz wurde mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure zersetzt. Man erhält einen dunkelgelbbraunen Körper, der aus Alkohol umkrystallisirt bei 125° schmilzt.

Die Analyse ergab folgende für den Körper

$$CNC(NNHC_{10}H_7)COOH$$

stimmende Werthe:

0,13 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3109 Grm. Kohlensäure und 0 0441 Grm. Wasser = 65,25 % C und 3,76 % H.

0,1005 Grm. Substanz gaben bei 10° und 759 Mm. Druck 15,1 Ccm. Stickstoff = 17,96 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,27	65,25 %
H	3,76	3,76 „
N	17,57	17,96 „.

β-Naphtylhydrazoncyanessigester.

Dieser Körper wurde ganz analog dem vorhergehenden gewonnen. 14,4 Grm. β-Naphtylamin werden in Eisessig gelöst, und die Lösung etwas verdünnt, darauf wurden 26 Grm. 33procent. Salzsäure zugegeben, und durch eingeworfene Eisstückchen die Lösung auf niederer Temperatur gehalten. Nach dem Diazotiren mit 7 Grm. Natriumnitrit wurden in der Kälte 12 Grm. Cyanessigester zugegeben und mit Natriumacetat ausgesalzen. Die Verbindung zeigte eine gelbe Färbung und krystallisirte aus Alkohol in schönen Blättern, die bei 142° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende für den Körper

$$CNC(NNHC_{10}H_7)COOC_2H_5$$

stimmende Werthe.

0,392 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,9687 Grm. Kohlensäure und 0,177 Grm. Wasser = 67,39 % C und 5,02 % H.

0,195 Grm. Substanz gaben bei 4° und 745 Mm. Druck 26 Ccm. Stickstoff = 16,05 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,41	67,39 %
H	4,86	5,02 „
N	15,73	16,05 „.

Im Gegensatz zu dem α-Naphtylhydrazoncyanessigester löste sich die aus β-Naphtylamin gewonnene Verbindung schwerer in Kalilauge. Die mit Salzsäure ausgefällte labile Modification zeigte den Schmelzp. 124°, der stabile, mit Kohlensäure ausgefällte Körper schmilzt bei 145°. Auch bei diesem Körper geht die labile Modification beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und durch Kochen mit Alkohol in die stabile über.

Eine Stickstoffbestimmung der labilen Modification ergab folgenden Werth:

0,0635 Grm. Substanz gaben bei 5° und 755 Mm. Druck 8,3 Ccm. Stickstoff = 15,88 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,73	15,88 %.

Löslichkeitsbestimmung.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab die vorauszusehende Differenz gemäss dem Unterschiede der Schmelzpunkte, auch hier ist die niedriger schmelzende Form leichter löslich.

β-Naphtalinazocyanessigester (α-Modification). Schmelzp. 124°. 5,4115 Grm. Benzol lösten bei 17° 0,278 Grm., mithin lösen 100 Grm. Benzol 5,137 Grm.

β-Naphtylhydrazoncyanessigester (β-Modification). Schmelzp. 145°. 6,1255 Grm. Benzol lösten 0,1575 Grm., mithin lösen 100 Grm. Benzol 2,571 Grm.

Verhältniss der Löslichkeiten $\alpha : \beta = 19{,}9 : 10$.

Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. — Eine abgewogene Menge des erhaltenen Esters wurde mit der berechneten Nenge alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach etwa 1 Stunde schied sich ein Kaliumsalz in schönglänzenden, gelben Blättchen ab. Das abgepresste Salz wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Es entstand ein gelber, voluminöser Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen, körnigen Krystallen krystallisirt und bei 150° schmilzt.

Die alkoholische Lösung giebt, mit Silbernitratlösung und einigen Tropfen Ammoniak versetzt, ein gelbes, zersetzliches Silbersalz. Mit Kupfersulfatlösung wurde ein grünes, mit Bleinitratlösung ein gelbes Salz erhalten. Mit Eisenchlorid konnte keine Fällung beobachtet werden.

Die Analyse ergab folgende für den Körper

$$CNC(NNHC_{10}H_7)COOH$$

stimmenden Werthe:

0,1205 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2882 Grm. CO_2 und 0,0414 Grm. H_2O = 65,23 % C und 3,81 % H.

0,148 Grm. Substanz gaben bei 10° und 747 Mm. Druck 23 Ccm. Stickstoff = 18,28 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,27	65,23 %
H	3,76	3,81 „
N	17,57	18,28 „.

Trotzdem das Silbersalz sich durch den Einfluss des Lichtes zersetzte, ging die Zersetzung doch nicht dermassen schnell vor sich, dass man keine Analyse hätte machen können.

0,2495 Grm. Substanz wurden in einem Porzellantiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht und hinterliessen 0,0773 Grm. Silber = 30,98 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	31,01	30,98 %.

Auch das Kaliumsalz wurde analysirt. 0,077 Grm. Substanz wurden im Platintiegel mit Schwefelsäure geglüht und gaben 0,0241 Grm. K_2SO_4 = 14,02 % K.

	Berechnet:	Gefunden:
K	14,08	14,02 %.

Einwirkung von Jod und schwefliger Säure auf die labilen Modificationen.

Da von Anschütz beobachtet worden ist, dass Jod, sowie schweflige Säure auf die ätherischen Lösungen einiger Körper, die in zwei isomeren, resp. stereoisomeren Modificationen bestehen, in der Weise einwirkten, dass die labile Modification in die stabile übergeführt wurde, so lag es nahe, auch in Bezug auf die bisher beschriebenen Körper dahingehende Versuche anzustellen.

Die labile Modification des Tribromphenylhydrazoncyanessigesters, der Tribromphenylhydrazoncyanessigester (α), wurde in Aether gelöst. Der eine Theil wurde mit einer ganz geringen Menge Jod versetzt, in den anderen Theil wurden einige Blasen schweflige Säure eingeleitet. Nach 12stündigem Stehen in verschlossenen Kölbchen wurde der Aether verdampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. In beiden Fällen war der Körper unverändert geblieben.

Ein anderes Verhalten zeigte die labile Modification des α-Naphtylhydrazoncyanessigesters, der α-Naphtalinazocyanessigester (α). Während die schweflige Säure den Körper unverändert lässt, war die Einwirkung von Jod eine fermentartige, indem die labile Modification in die stabile übergegangen war.

Metacarboxylphenylhydrazoncyanessigester.

Nachdem Krückeberg beobachtet hatte, dass der Orthocarboxylphenylhydrazoncyanessigester ein anderes Verhalten als die analogen Verbindungen zeigte, war es interessant zu erfahren, wie sich der Metaester verhält.

13,7 Grm. Metaamidobenzoësäure wurden in essigsaurer Lösung mit 7 Grm. Natriumnitrit diazotirt, nachdem 26 Grm. Salzsäure zugegeben waren. Nach Versetzen mit 12 Grm. Cyanessigester und Aussalzen mit Natriumacetat erhält man einen gelben, schlecht krystallisirenden Körper, der in Alkohol, Aether und Eisessig löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 222°.

Die Analyse ergab folgende für den Körper

$$CNC(NNHC_6H_4COOH)COOC_2H_5$$

stimmende Werthe.

0,1435 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,29 Grm. Kohlensäure und 0,055 Grm. Wasser = 55,12% C und 4,25% H.

0,1985 Grm. Substanz gaben bei 6° und 749 Mm. Druck 27,1 Ccm. Stickstoff = 16,38% N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,17	55,12 %
H	4,22	4,25 „
N	16,09	16,38 „.

Der Carboxylphenylhydrazoncyanessigester giebt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak ein gelbes, allmählich dunkler werdendes Silbersalz. — Mit Kupfersulfatlösung erhält man ein blaugrünes Salz, das in Ammoniak mit dunkel-stahlblauer Farbe löslich ist. Mit Eisenchlorid erhält man einen bräunlich-weissen Niederschlag. Mit Bleiacetat entstand eine weisse Fällung, die durch einige Tropfen Ammoniak schön gelb wird.

In Kalilauge ist der Ester leicht löslich, und fällt, wie das seine stark sauren Eigenschaften voraussehen liessen, durch Kohlensäure nicht wieder aus. Um nun zu sehen, ob es nicht möglich ist, eine Modification zu erhalten, die der stabilen der vorherbeschriebenen Körper entspricht, wurde folgender Weg eingeschlagen. Die alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure

übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb kein Rückstand. Ferner wurde die alkalische Lösung vorsichtig bis zur Neutralität mit Essigsäure versetzt. Es zeigte sich, dass der dadurch abgeschiedene Körper derselbe ist, wie der durch Ausfällen mit Salzsäure erhaltene.

Von den Salzen schien das Silbersalz zur Analyse am geeignetesten zu sein. Eine Silberbestimmung ergab folgenden Werth.

0,219 Grm. Substanz gaben, im Porzellantiegel geglüht, 0,0638 Grm. Silber = 29,13% Ag.

	Berechnet für $CNC(NNHC_6H_4COOAg)COOC_2H_5$:	Gefunden:
Ag	29,15	29,13 %.

Oxyphenylhydrazoncyanessigester.

Durch das Entgegenkommen von Hrn. Dr. P. W. Uhlmann ist es mir möglich gewesen, auch noch über diese Körper, deren Untersuchung er begonnen hatte, zu berichten.

Zunächst wurde versucht, die Körper so darzustellen wie dies bei den übrigen Verbindungen geschehen war, indessen ist das Produkt in Eisessig ausserordentlich leicht löslich, sodass man nur eine geringe Ausbeute durch sorgfältiges Neutralisiren erhielt. Besser schien folgende Darstellungsmethode zu sein.

Eine abgewogene Menge des betreffenden Amidophenols wurde in Alkohol gelöst, darauf die berechnete Menge (2 Mol.) Salzsäure zugegeben und mit 1 Mol. Amylnitrit diazotirt. Hierauf wurde 1 Mol. Cyanessigester zugegeben und 2—3 Stunden lang in Eis stehen gelassen, sodann mit Eiswasser verdünnt. Nach dem Einfliessen des Cyanessigesters wurde mässig concentrirte Natriumacetatlösung zugesetzt. Die so erhaltenen Körper sind in Alkohol, Eisessig und Alkalien sehr leicht, in Aether schwer löslich, die Metaverbindung löste sich auch in Wasser. Die Ausbeute war eine geringe.

Orthooxyphenylhydrazoncyanessigester.

Gewonnen auf die eben angegebene Weise aus Orthoamidophenol, krystallisirte die Verbindung aus 50procent. Alkohol in dunkelbraungelben Krystallen, die bei 204° schmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden für den Körper $CNC(NNHC_6H_4OH)COOC_2H_5$ stimmenden Werth.

0,1315 Grm. Substanz gaben bei 9° und 756 Mm. Druck 20,2 Ccm. Stickstoff = 18,37 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,02	18,37 %.

Paraoxyphenylhydrazoncyanessigester.

Diese Verbindung wurde in beschriebener Weise aus Paraamidophenol erhalten und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Sie krystallisirt in schönen honiggelben Nadeln vom Schmelzp. 150°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden für $CNC(NNHC_6H_4OH)COOC_2H_5$ stimmenden Werth.

0,0965 Grm. Substanz gaben bei 8° und 756 Mm. Druck 14,8 Ccm. Stickstoff = 18,42 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,02	18,42 %.

Es lag nahe, anzunehmen, dass der Körper wegen seiner stark sauren Eigenschaften aus seiner alkalischen Lösung durch Kohlensäure nicht ausgefällt wird; dem war jedoch nicht so. Der Ester fiel beim Einleiten von Kohlensäure in seine alkalische Lösung wieder aus. Die erhaltene Verbindung schmolz bei 149°, war also unverändert wieder gewonnen.

Metaoxyphenylhydrazoncyanessigester.

Auch diese Verbindung wurde dargestellt und zwar in angegebener Weise aus Metaamidophenol. Der Körper krystallisirt aus Wasser in dunkelrothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 87°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden für die Verbindung $CNC(NNHC_6H_4OH)COOC_2H_5$ stimmenden Werth.

0,0435 Grm. Substanz gaben bei 8° und 756 Mm. Druck 6,6 Ccm. Stickstoff = 18,22 %.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,02	18,22 %.

Sulfoxylphenylhydrazoncyanessigester.

Um diesen Körper zu erhalten, war es nöthig, zuvor Diazobenzolsulfonsäure darzustellen, und zwar geschah dies, indem Sulfanilsäure in Natronlauge gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen wurde.

10 Grm. Diazobenzolsulfonsäure werden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, alsdann 6 Grm. Cyanessigester zugegeben, und das Gemisch im Schüttelcylinder geschüttelt. Der Cyanessigester geht unter Erwärmen des Gemisches in Lösung, wobei dieselbe eine intensiv rothe Farbe annimmt. Die Lösung wird schnell mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wobei ein gelbgefärbter Körper ausfällt. Wird die vorher erwähnte Lösung nicht schnell mit Salzsäure zersetzt, so tritt Zersetzung ein. Der Körper ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, in absolutem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich. Umkrystallisirt wurde derselbe aus verdünntem Alkohol, woraus er sich in Conglomeraten schlecht ausgebildeter Krystalle abscheidet; auf dem Platinblech erhitzt verbrannte derselbe ohne Explosion und ohne zu schmelzen, nachdem er sich schaumartig aufgebläht hatte.

Die wässrige alkoholische Lösung gab mit Silbernitrat ein Silbersalz, das sich ausserordentlich schlecht absetzte, so dass die Flüssigkeit zweimal filtrirt werden musste. Andere Metallsalzlösungen erzeugten keinen Niederschlag.

Ein Theil der Verbindung wurde in Natronlauge gelöst, und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet. Wie zu erwarten war, fiel der Körper in Folge seiner stark sauren Eigenschaften nicht aus.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,112 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1826 Grm. CO_2 und 0,0378 Grm. H_2O = 44,46 % C und 3,72 % H.

0,123 Grm. Substanz gaben bei 18° und 740 Mm. Druck 15,5 Ccm. Stickstoff = 14,16 % N.

0,226 Grm. Substanz gaben, mit Salpeter und kohlensaurem Natron im Tiegel geglüht, sodann mit Wasser aufgenommen und mit Baryumchlorid gefällt, 0,1997 Grm. $BaSO_4$ = 10,75 % S.

	Berechnet für $CNC(NNHC_6H_4SO_3H)COOC_2H_5$:	Gefunden:
C	44,44	44,46 %
H	3,70	3,72 „
N	14,14	14,16 „
S	10,77	10,75 „

Auch das Silbersalz, das sich nur langsam zersetzte, wurde einer Analyse unterworfen.

0,1307 Grm. gaben, im Tiegel geglüht, 0,0347 Grm. Silber = 26,54 % Ag.

	Berechnet für $CNC(NNHC_6H_4SO_3Ag)COOC_2H_5$:	Gefunden:
Ag	26,55	26,54 %.

Im Folgenden gebe ich eine kurze Uebersicht der von mir in zwei Modificationen erhaltenen Körper.

	Schmelzp.	Lösl.
Metabrombenzolazocyanessigester α	153°	$\alpha : \beta = 1 : 6$
Metabromphenylhydrazoncyanessigester . .	102°	
Dibrombenzolazocyanessigester α	172°	
Dibromphenylhydrazoncyanessigester β . .	144°	
Tribrombenzolazocyanessigester α	134°	$\alpha : \beta = 17{,}3 : 10$
Tribromphenylhydrazoncyanessigester β . .	141°	
α-Naphtalinazocyanessigester α	105°	$\alpha : \beta = 15 : 10$
α-Naphtylhydrazoncyanessigester β	147°	
β-Naphtalinazocyanessigester α	124°	$\alpha : \beta = 19{,}9 : 10$
β-Naphtylhydrazoncyanessigester β	145°	

Ueber die zusammengesetzten Metallbasen;

von

N. Kurnakow.

Zweite Abhandlung.[1])

Das in den vorhergehenden Capiteln[2]) ausgeführte Studium der Metallbasen der Thiamide zeigt, dass an der Bildung des zusammengesetzten Salzes Metallatom und Säurerest gleichzeitig theilnehmen. Anderseits zwingt die ungewöhnliche Beständigkeit der Thiamidsalze von höherem Typus, in diesen Körpern eine nur durch Schwefel vermittelte Bindung jedes Thiamids mit dem Metallatom anzunehmen.

Weiterhin erkennen wir, dass bei Untersuchung der Isomerieerscheinungen unter den Metallammoniakderivaten sich die analoge Annahme machen lässt. Hieraus ist zu schliessen, dass die Structur solcher Salze, wie $PtCl_2 . 4\,CSN_2H_4$, $PtCl_2(CH_3 . CS . NH_2)_4$ durch dieselben Schemata ausgedrückt werden kann, welche die gegenseitigen Beziehungen der constituirenden Theile in den Verbindungen der Metallsalze mit Ammoniak, Wasser und anderen Körpern ausdrücken. Dem vergleichenden Studium dieser Frage ist nun der folgende dritte Theil vorliegender Arbeit gewidmet.

Kapitel III. Anschauungen über die Natur der zusammengesetzten Salze.

Im weiten Gebiet der bestimmten chemischen Verbindungen, deren Bildung mit den heute herrschenden Vorstellungen über die Valenz der Elemente nicht in Einklang zu bringen ist, sind hauptsächlich zwei besondere Klassen von Körpern zu unterscheiden, die durch zahlreiche Uebergänge unter einander verbunden sind. Zur ersten dieser Klassen sind die Derivate der sogenannten „zusammengesetzten Basen“,

---

[1]) Bei der Redaction eingegangen am 10. October 1894.

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 481 u. **51**, 234; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 565.

zur anderen die Verbindungen der zusammengesetzten Säuren zu rechnen.

Die Salze der zusammengesetzten Basen entstehen durch directe oder indirecte Vereinigung der Metallsalze (MX_m) mit verschiedenen Körpern (A) und haben eine Zusammensetzung, ausgedrückt durch die allgemeine Formel:

$$MX_m . nA.$$

Unter der Zahl der Körper A sind vor allem das Ammoniak und seine Derivate zu nennen, sodann die Metalloxyde, Phosphine und andere Verbindungen mit vorwaltend basischem Charakter. Vergleichende Untersuchungen thun dar, dass hierher auch viele scheinbar neutrale Körper zu rechnen sind, wie beispielsweise Wasser, Alkohole, einfache Aether, Schwefelalkyle, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxyd, einige Ketone und Chinone[1]), sowie andere Körper, deren basische Eigenschaften nicht klar ausgeprägt erscheinen.

Der Einschluss der salzartigen Verbindungen mit Wasser oder Hydraten erweitert den Begriff der zusammengesetzten Basen bedeutend und verleiht dem Studium der Verbindungen dieser Klasse ein ganz besonderes Interesse. Die Metallammoniaksalze und Hydrate stehen auf der Grenze der gewöhnlichen, sich dem Gesetz der multiplen Proportionen unterordnenden Verbindungen und dem unübersehbaren Gebiet der Lösungen, Schmelzen und ähnlichen Körper, welche die allgemeine Bezeichnung unbestimmter Verbindungen tragen.

Die immerwährende Wiederkehr gewisser Typen, vereint mit der grossen Beständigkeit einiger Derivate genannter Klasse erinnert an die sogenannten Atomverbindungen. Andererseits nähern sich die Salze der zusammengesetzten Basen ihren Eigenschaften und Reactionen nach in vielen Fällen so sehr den Lösungen, dass ihre Unterscheidung, besonders bei flüssigen Systemen, überaus schwierig, ja fast unmöglich wird. Als anschauliches Beispiel solchen Zusammentreffens der Eigenschaften können die Körper[2]) dienen, die sich bei der Absorption

---

[1]) Fr. Japp a. Turner, Proceed. of the chem. Soc. 1889, Sitzungsb. vom 5. December. (Verbind. der Phenanthren- u. Naphtochinone mit den Chloriden von Zink und Quecksilber.)

[2]) Siehe D. Mendelejew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 22, 510.

von Ammoniak durch salpetersaures Ammon (Divers und Raoult) und Bromammonium bilden und in letzter Zeit von W. Kurilow[1]) genauer untersucht worden sind. Unter der Zahl der allgemeinen Reactionen muss eine erwähnt werden, die recht charakteristisch erscheint. So verändert beispielsweise das Eintreten der Elemente des Wassers und Ammoniaks in das Mol. des Hydrates oder Metallammoniaksalzes nicht die basischen Fähigkeiten des Metalles, sich mit den Haloïden oder anderen Säuregruppen zu vereinigen. Wie bekannt, beobachten wir dieselbe unterschiedliche Eigenschaft in den Lösungen der Metallsalze.

Die Derivate der zusammengesetzten Säuren entstehen durch Vereinigung verschiedener Säuren und ihrer Salze unter einander. Die sogenannten Doppelsalze sind nach denselben Typen gebaut, welche der Klasse der zusammengesetzten Basen eigen sind, und mit den Derivaten letzterer durch eine ganze Reihe dazwischen liegender Körper verbunden. Die Schlacken, Gläser, isomorphen Gemenge und ähnliche unbestimmte Verbindungen erscheinen für die Salze zusammengesetzter Säuren als den Lösungen vollkommen analoge Körper.

Ueberhaupt liegen die Verbindungen der beiden genannten Klassen einander so nahe, dass wir es bei der Beurtheilung ihrer Constitntion mit den gleichen Fragen zu thun haben, deren Lösung als tägliches Erforderniss der zeitgemässen chemischen Wissenschaft erscheint. Die bedeutenden im Laufe des letzten Jahrzehnts auf dem Gebiete der Lösungen erzielten Erfolge dienten gleichfalls dazu, das Interesse für das Studium der Hydrate und zusammengesetzten Salze zu wecken, die lange Zeit hindurch in eine besondere Klasse sogenannter Molekularverbindungen eingereiht worden waren. Heute jedoch ist es als unbedingt erwiesen zu erachten, dass die Scheidung in Atom- und Molekularverbindungen weder theoretische noch factische Grundlagen besitzt, sondern nur von unserer mangelhaften Bekanntschaft mit den höheren Typen chemischer Verbindungen zeugt.

Schon die Resultate der Arbeiten der letzten Jahre berechtigen uns zu der Annahme, dass die nähere Bekanntschaft

---

[1]) W. Kurilow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 25, 170.

mit den zusammengesetzten Salzen unsere Vorstellungen über die Fähigkeit der einfachen Körper für beiderseitige Vereinigung bedeutend verändern und zugleich erweitern wird.

Die verhältnissmässige Einfachheit der Zusammensetzung und die Zugänglichkeit der Verbindungen, die durch solche Körper, wie Ammoniak und Wasser, gebildet werden, erscheinen als Ursache dafür, dass gegenwärtig die Derivate der zusammengesetzten Basen weit eingehender untersucht sind, als die den zusammengesetzten Säuren entsprechenden Verbindungen. Unter den Körpern der ersteren Klasse ihrerseits sind als die am meisten typischen Vertreter die Metallammoniaksalze anzusehen, deren eigenartiges Verhalten schon seit dem Anfange unseres Jahrhunderts die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich lenkte. Zur Erklärung der Beständigkeit, der Constanz der Typen, der Isomerieerscheinungen und anderer Eigenthümlichkeiten dieser Körper besitzen wir eine ganze Reihe theoretischer Vorstellungen, die gegenwärtig das schätzbarste Material zur Beurtheilung der Natur der zusammengesetzten Salze überhaupt bilden.

Unter Benutzung dieses Materials will ich in vorliegender Abhandlung eine kritische Uebersicht der zeitgemässen Anschauungen über die Constitution der zusammengesetzten Metallbasen bieten.

Vor dem Eingehen auf den dargelegten Gegenstand jedoch dürfte es nicht unzweckmässig sein, sich mit einigen allgemeinen Eigenschaften der Verbindungen der zu untersuchenden Klasse bekannt zu machen. Dabei sind folgende Hauptmerkmale im Auge zu behalten:

1. Zusammensetzung und Beständigkeit der Metallammoniakverbindungen.

2. Veränderung in den chemischen Functionen des Metalls und der mit demselben verbundenen Säuregruppen bei der Vereinigung des Metallsalzes mit Ammoniak (oder Wasser).

3. Beziehungen zwischen den Hydraten und Metallammoniaksalzen.

1. Die Fähigkeit zur Vereinigung mit Ammoniak erscheint als allgemeine Eigenschaft der Metallsalze, obgleich die Mengen des addirten Ammoniaks und die Beständigkeit der entstehenden

Produkte recht wechselnd sind. In den gegenwärtig bekannten Haloïdsalzen von der allgemeinen Formel:

$$MX_m . n NH_3$$

kann der absolute Werth des Coëfficienten n von 1 bis 8 (auf 1 At. Metall) schwanken. Der grösste Werth $n = 8$ wird beobachtet in den Verbindungen:

$CaCl_2 . 8NH_3$ (Rose[1])
$SrCl_2 . 8NH_3$ (desgl.)
$BaCl_2 . 8NH_3$ (Joannis[2])
$SnJ_4 . 8NH_3$ (Rammelsberg[3]).

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Ammoniak nicht nur auf Kosten des Metalls, sondern auch durch Vermittelung der Haloïde und anderer Säuregruppen in der Verbindung zurückgehalten wird. Wenn wir die Anzahl der auf 1 Atom Haloïd oder eine einwerthige Säuregruppe in den Metallammoniakverbindungen der höheren Typen entfallenden Ammoniakpartikeln berechnen, so gelangen wir zu folgendem Resultat: Die geringste Anzahl Ammoniakmoleküle (1—2) lässt sich in den beständigsten Salzen der Metalle der 6—8ten Gruppe des period. Systems (Chrom, Platin, Kobalt, Iridium) beobachten; die weniger beständigen Verbindungen der Metalle der ersten Gruppe enthalten die grösste Anzahl — bis zu 5 Mol. NH_3 (oder Amin), wie aus folgendem Vergleich erhellt:

$PtCl_2 . 4NH_3$	$NaCl . 5NH_3$ (Joannis)
$CoCl_3 . 6NH_3$	$AgCl[C_6H_4 . (CH_3) . NH_2]_5$ (Lachowicz[4]).
$CrCl_3 . 6NH_3$	

Zu den Verbindungen der letzteren Gruppe gehören auch die bemerkenswerthen Körper:

$$NH_4 . X . n NH_3,$$

die von Troost[5]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlor-, Brom- und Jodammonium erhalten wurden. Diese Salze enthalten bis zu 6 Mol. Ammoniak auf 1 Atom Haloïd, die maximale, durch den Versuch gefundene Menge. Ihrem

---

[1]) Rose, Pogg. Ann. 20, 154.

[2]) Joannis, Compt. rend. 112, 337. (Die Verbindungen $BaCl_2 . 8NH_3$, $NaCl . 5NH_3$).

[3]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 48, 169; Gmelin-Kraut's Handb. der Chem. 3, 139.

[4]) Lachowicz, Monatsh. f. Chem., 1889, S. 843.

[5]) Troost, Compt. rend. 88, 1578; 92, 715.

Verhalten nach stehen Troost's Körper schon den entsprechenden flüssigen Systemen oder Lösungen nahe.

Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass bei Anwendung niedriger Temperatur und hohen Druckes auch für die Elemente der 6—8ten Gruppe des periodischen Systems an NH_3 reichere Verbindungen zu erhalten sind. Die Existenz der Verbindungen mit sogenanntem Krystallisationswasser und -Alkohol:

$PtCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ (Reiset),
$PdCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ (Fehling),
$RuCl_2 . 4NH_3 + 3H_2O$ (Claus[1]),
$PtCl_2 . 4C_5H_5N + 3H_2O$ (Jörgensen, Hedin),
$PtCl_2 . (NH_2 . CS . OC_2H_5)_4 + C_2H_5 . OH$ (Kurnakow[2]),
$PtBr_2 . 4C_5H_5N + 5H_2O$ (Hedin[3]),
$PtSO_4 . 4C_5H_5N + 9H_2O$ (Hedin[4]),
$CrCl_3 . 6NH_3 + H_2O$ (Jörgensen[5]),
$CoCl_3(C_2H_4 . N_2H_4) + 3H_2O$ (Jörgensen[6]),

rechtfertigt diese Voraussetzung durchaus und zeigt, dass in genannten Salzen die Fähigkeit, weiterhin Verbindungen einzugehen, noch lange nicht erschöpft ist.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach zeigen oben erwähnte Gruppen zwei Grenzen, zwischen denen alle übrigen Metallammoniakverbindungen liegen. Die Beständigkeit der letzteren erscheint ziemlich wechselnd und ändert sich in Abhängigkeit von ihrer Bildungswärme.

Die Untersuchungen Isambert's[7]) haben gezeigt, dass mit der Zunahme der bei der Vereinigung der Haloïdsalze mit Ammoniak frei werdenden Wärme die Dissociationsspannung abnimmt, oder mit anderen Worten, die Temperatur, für welche die Dissociationsspannung einen bestimmten Werth, beispielsweise 760 Mm., erlangt, steigt. In der folgenden Tabelle sind die Daten für analog geordnete Verbindungen angegeben:

---

[1]) Claus, Bull. de l'Acad. des sciences de St. Pétersb. **1**, 122; **4**, 455.

[2]) Siehe weiter unten „Die Verbindungen des Xanthogenamids".

[3]) Hedin, Om pyridinens platinabasen. Akademick Afhandling, Lund 1886, S. 30.

[4]) Hedin, a. a. O. S. 32.

[5]) Jörgensen, dies. Journ. [2] **30**, 1.

[6]) Jörgensen, das. **39**, 8.

[7]) Isambert, Compt. rend. **91**, 768; Ann. scientif. de l'Ecole normale, 1868.

Tabelle I.

	Pro Mol. addirten NH_3 frei werdende Wärme	Temp. entspr. der Dissociationsspannung 760 Mm.
$PtCl_2+2NH_3$	31,35 Cal.	zersetzt sich üb. 210° unter Austritt v. HCl
PdJ_2+2NH_3	17,0 „	235°
$CaCl_2+2NH_3$	14,0 „	180° (ca.)
$PdCl_2.2NH_3+2NH_3$	15,56 „	210°
$PdJ_2.2NH_3+2NH_3$	12,88 „	110°
$ZnCl_2.2NH_3+2NH_3$	11,9 „	84°

Der beständigsten Verbindung $PtCl_2.2NH_3$, die durch Säuren nicht zerlegbar ist, entspricht die geringste Dissociationsspannung und die grösste Bildungswärme (31,35 cal.), die sogar die bei der Vereinigung von HCl mit NH_3 frei werdende Wärme (21,25 cal.) übersteigt. Die Palladiumsalze bilden den Uebergang zur Gruppe der Verbindungen, welche durch bedeutend geringere Beständigkeit ausgezeichnet sind. $PdCl_2.4NH_3$ und $PdJ_2.4NH_3$ werden durch Säuren leicht zersetzt, während die Verbindungen von niedrigerem Typus $PdX_2.2NH_3$ nur mit grosser Mühe ihrer Einwirkung unterliegen. Aus diesen Daten schliesst Isambert ganz richtig, dass unter den Metallammoniaksalzen verschiedener Beständigkeit in Bezug auf ihr Verhalten gegen Säuren kein wesentlicher Unterschied besteht. Dieser Schluss wird durch vergleichende Untersuchung der übrigen Eigenschaften genannter Körper durchaus bestätigt.[1])

[1]) Laurie zeigte, dass die Menge der bei der Bildung der Haloïdsalze frei werdenden Wärme einer periodischen Abhängigkeit unterliegt. (Phil. Mag. [5] 15, 42). Hieraus geht hervor, dass auch die Fähigkeit zur Bildung von Metallammoniaksalzen in Abhängigkeit von der Stellung des Metalls im periodischen System stehen muss. Wenden wir unsere Aufmerksamkeit den grossen Perioden des natürlichen Systems der Elemente zu, so sehen wir in der That, dass die am meisten charakteristischen Ammoniakverbindungen mit Elementen der ungeraden Reihen gebildet werden, wobei die Beständigkeit der Vereinigungsprodukte je nach Maassgabe der Annäherung zur Mitte der Periode, in der sich die Metalle der 5. Gruppe befinden, zunimmt.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der organischen Amine zu den verschiedenen Salzen fand Lachowicz[1]), dass die Verbindungsfähigkeit mit der Bildungswärme der Metallsalze zusammenhängt. Er formulirt seine Schlüsse folgendermaassen:

1. Für die Salze verschiedener Metalle mit einer und derselben Säure erweist sich die Fähigkeit zur Vereinigung mit Basen um so grösser, je geringer die bei der Bildung des Salzes frei werdende Wärme ist.

2. Für die Salze eines und desselben Metalls mit verschiedenen Säuren wächst die Fähigkeit zur Vereinigung mit der Bildungswärme des Salzes.

In der That, ordnen wir die wasserfreien Haloïdsalze den Angaben Thomsen's gemäss je nach der Abnahme der Bildungswärme, gerechnet für die gleiche Menge Haloïd, so erhalten wir folgende Reihe:

Tabelle II.

	Salze		
	Chloride	Bromide	Jodide
K_2X_2	211,22 cal.	190,62 cal.	160,26 cal.
Na_2X_2	195,38 „	171,54 „	138,16 „
BaX_2	194,25 „	169,46 „	—
CaX_2	170,23 „	141,25 „	135,3 „
ZnX_2	97,21 „	75,93 „	49,23 „
Ag_2X_2	58,76 „	45,40 „	27,60 „
CuX_2	51,63 „	32,58 „	—
PdX_2	$<$52,0 „	—	18,18 „
PtX_2	$<$42,0 „	$<$32,0 „	—
Au_2X_2	11,62 „	— 0,16 „	—11,04 „

[1]) Lachowicz, dies. Journ. [2] 39, 99. Wien. Mon. 1888, 510; 1889, 840. Die Beobachtungen wurden in der Weise angestellt, dass die Lösungen der Amine in Aether oder Benzol der Einwirkung wässriger Lösungen der Metallsalze ausgesetzt wurden. Je nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der sich die Base aus ihrer Lösung ausziehen liess, wurden Schlüsse gezogen über die Fähigkeit des Metallsalzes zur Vereinigung mit den Aminen. Wie der Autor selbst zugesteht, führt eine solche Methode nicht zu richtigen Schlüssen. Von den Salzen des Zn, Pb, Cu, Hg und Ag, die von Lachowicz untersucht wurden, äussern die ersteren die geringste, letztere die grösste Fähigkeit zur Vereinigung mit den Aminen. Anderseits erwies sich die Fähigkeit der Chloride zur Vereinigung mit den Aminen grösser, als die der Nitrate.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Beständigkeit der Verbindungsprodukte der Salze mit Ammoniak nach dem Ende der Reihe hin gleichmässig wächst. Weiterhin bieten die oben in Tab. I aufgeführten Grössen der Dissociationsspannung für die von Isambert untersuchten Haloïdverbindungen $MX_2.2NH_3$ und $MX_2.2NH_3.2NH_3$ eine anschauliche Bestätigung der ersten Voraussetzung Lachowicz's. Je geringer also die bei der Bildung des Salzes ausgelöste Energie ist, um so mehr erweist sich letzteres fähig, bei der weiteren Vereinigung mit Ammoniak Wärme zu entbinden; demgemäss wächst auch die Beständigkeit der resultirenden zusammengesetzten Salze.

Was aber die zweite von Lachowicz ausgesprochene Annahme betrifft, so scheint die geringe Menge gegenwärtig vorhandener factischer Daten dieselbe nur für die beständigeren Metallammoniaksalze zu rechtfertigen.

Die Bildungswärme der Jodmetalle ist geringer als die der Bromide und Chloride (s. Tab. II); demgemäss ist die Beständigkeit der Verbindungen PtJ_2 und PdJ_2 mit Ammoniak und den Aminen geringer, als die der entsprechenden Chlorverbindungen. So giebt z. B. Isambert für die Palladiumverbindungen $PdX_2.2NH_3.2NH_3$ folgende Temperaturen an, als der Dissociationsspannung = 760 Mm. entsprechend:

für $PdCl_2.2NH_3.2NH_3$ . . . 210°
„ $PdJ_2.2NH_3.2NH_3$ . . . 110°.

Ebenso deutet die Bildung der Salze $PtJ_2.2NH_2R$ (wo R der Kohlenwasserstoffrest) bei der Einwirkung von Jodkalium auf die Lösungen von $PtCl_2.4NH_2R$ auf die verhältnissmässig geringe Beständigkeit der Jodtetraminverbindungen $PtJ_2.4NH_2R$ im Vergleich mit den Chlorverbindungen.[1])

Die umgekehrte Reihenfolge der Beständigkeit lässt sich in der anderen, die Grenze bildenden Gruppe der Metallammoniaksalze beobachten. Ein Vergleich der Dissociationsspannung der Haloïdammoniumverbindungen $NH_4X.nNH_3$, die von Troost untersucht wurden, liefert folgende Resultate:

Dissociationsspannung bei −27°:

[1]) Dieselbe Reaction geht bei der Einwirkung von KJ auf die Lösung der Tetrasulfinverbindungen $PtCl_2.4SR$ (wo R das Alkyl) vor sich; hierbei fällt sofort die Verbindung $PtJ_2.2SR$ aus (vergl. Blomstrand, dies Journ. [2] 38, 501).

$NH_4J + NH_3$	10 Mm.	$NH_4J + 3NH_3$	130 Mm.
$NH_4Br + NH_4$	90 „	$NH_4Br + 3NH_3$	160 „
		$NH_4Cl + 3NH_3$	180 „

$NH_4J + 6NH_3$	ca. 470 Mm.
$NH_4Br + 6NH_3$	„ 655 „
$NH_4Cl + 6NH_3$	„ 895 „.

Aus den Beobachtungen Isambert's finden wir (graphisch) folgende angenäherte, der Dissociationspannung = 1000 Mm. entsprechende Temperaturen für die Verbindungen des Chlor- und Jodcalciums mit Ammoniak:

$CaCl_2 . 8NH_3$	gg. 37°
$CaCl_2 . 4NH_3$	gg. 48°
$CaJ_2 . 6NH_3$	gg. 168°.

Die Grössen für die auf $CaCl_2 . 6NH_3$ entfallenden Dissociationsspannungen sind nicht unmittelbar bestimmt, müssen jedoch augenscheinlich zwischen den entsprechenden Grössen für $CaCl_2 . 8NH_3$ und $CaCl_2 . 4NH_3$ liegen. Es erweisen sich also für die Alkali- und Erdalkalimetalle die Jodverbindungen beständiger, als die Brom- und Chlorverbindungen.

Aehnliche Verhältnisse unter den Eigenschaften der Verbindungen, die zu den äussersten Gruppen der zusammengesetzten Salze gehören, sind nicht als zufällig anzusehen, da dasselbe sich bei Vergleichung der Beständigkeit der verschiedenen Salzhydrate wiederholt. Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften stehen aller Wahrscheinlichkeit nach in Abhängigkeit von der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, der dem Haloïd eigen ist, welches mit einem Metall von stark basischem Charakter, wie K, Na oder von saurem Charakter, wie Pt, Cr verbunden ist.

2. Der Akt der Addition von Ammoniak ruft tiefgreifende Veränderungen in den Eigenschaften des Metallsalzes hervor. In der That, vergleichen wir die Glieder der fortlaufenden Reihe:

1	2	3	4	5
$PtCl_2$,	$PtCl_2 . NH_3$,	$PtCl_2 . 2NH_3$,	$PtCl_2 . 3NH_3$,	$PtCl_2 . 4NH_3$,

so beobachten wir eine fortlaufende Veränderung in der chemischen Beweglichkeit des Chlors. Aus dem wenig beweglichen, inaktiven, als welches das Chlor im $PtCl_2$ erscheint, wird es im Endgliede der Reihe $PtCl_2 . 4NH_3$, zum leicht beweglichen, indem es in den aktiven (dissociirten) Zustand übergeht, in

welchem es leicht in Wechselzersetzung mit den Silbersalzen tritt. Das Chlor im $PtCl_2 . 4NH_3$ erinnert schon in vielen Eigenschaften an das Haloïd, wie es sich im KCl, NaCl und anderen Chloriden der Alkalimetalle findet.

Parallel hiermit ruft der beständige Zuwachs an Ammoniak eine charakteristische Veränderung in den Funktionen des Platins selbst hervor; $PtCl_2$ entspricht einem Metalloxyde mit gleichzeitig entwickeltem schwach saurem und basischem Charakter, während das $PtCl_2 . 4NH_3$, analog dem Aetzkali und Aetznatron, als Derivat einer ziemlich starken Base erscheint.

An den Uebergangsformen vom $PtCl_2$ bis zu $PtCl_2 . 4NH_3$ sind deutlich die fortschreitenden Wandlungen in den Functionen von Metall und Haloïd zu verfolgen.

Das Platindichlorid vereinigt sich leicht mit 2 Mol. KCl; der Körper $PtCl_2 . NH_3$ indessen ist fähig, nur 1 Mol. KCl zurückzuhalten, wobei sich das bekannte Doppelsalz

$$PtCl_2 . NH_3 . KCl + H_2O$$

bildet. Dieses von Cossa[1]) erhaltene Salz entsteht aus $PtCl_2 . 2KCl$ bei Vertretung der Elemente von KCl durch NH_3. Nehmen wir an, dass beide im $PtCl_2$ enthaltenen Chloratome sich in gleicher Weise an der Bildung des Chlorplatinats $PtCl_2 . 2KCl$ betheiligen, so müssen wir in der Verbindung von Cossa annehmen, dass unter dem Einflusse des Ammoniaks das eine der Chloratome die Fähigkeit, die Elemente der Alkalihaloïde zurückzuhalten, verliert. Dieselbe Veränderung in der Zusammensetzung der Doppelsalze lässt sich bei der Verbindung von $PtCl_2$ mit den Aminen, dem Kohlenoxyd und den Aethylenkohlenwasserstoffen beobachten; hierbei resultirt eine ganze Reihe von Körpern, die nach dem Typus des obenerwähnten Cossa'schen Salzes gebaut sind:

$PtCl_2 . C_5H_5N . MCl$[2])
$PtCl_2 . CO . MCl$[3])
$PtCl_2 . C_2H_4 . KCl + H_2O$[4]).

Das M ist durch einwerthige alkalische Radicale vertreten.

---

[1]) Cossa, Ber. **23**, 2503.
[2]) Cossa, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 182.
[3]) Mylius u. Förster, Ber. **24**, 2424.
[4]) Birnbaum, Ann. Chem. **145**, 69.

Das dritte Glied der von uns betrachteten Reihe ist bekannt in Gestalt zweier isomerer Verbindungen von der Zusammensetzung:

$$PtCl_2 . 2NH_3,$$

des sog. Platosemidiamminchlorid und Platosamminchlorid. Diese Körper entsprechen bereits ziemlich starken Basen und gehen keine beständigen Verbindungen mit den Haloïdsalzen ein[1]), obgleich in ihnen noch die dem $PtCl_2$ zukommende Fähigkeit, schwefligsaure Doppelsalze zu bilden, erhalten ist.[2]) Nach

[1]) Die rothe krystallinische Verbindung

$$PtCl_2 . 2NH_3 . 2NH_4Cl,$$

erhalten von Grimm (Ann. Chem. 99, 25) beim Eindampfen der Lösungen von Platodiamminchlorid mit Chlorammonium, stellt aller Wahrscheinlichkeit nach Platindiaminchlorid dar:

$$PtCl_4 . 4NH_3,$$

welches durch spurenweise vorhandene Beimengungen roth gefärbt ist. Der Unterschied in den angeführten Formeln besteht nur in 2 At. H und kann nicht durch die chemische Analyse festgestellt werden. Die krystallinische Form und die Löslichkeit erscheinen bei beiden Körpern als die gleichen. Ausserdem schlägt salpetersaures Silber aus der Verbindung Grimm's ungefähr die Hälfte des Chlors nieder — wie bekannt, eine charakteristische Eigenschaft der Salze der Gros'schen Base $PtX_4 . 4NH_3$. Anderseits bietet die Geschichte der Platinbasen viele Beispiele dafür, dass der Unterschied in der Farbe allein nicht als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal gelten kann.

Nichtsdestoweniger zeugt die unzweifelhafte Existenz des von Rittthausen (dies. Journ. 59, 368) erhaltenen Salzes $CuCl_2 . 2NH_3 . 2NH_4Cl + H_2O$ von der Fähigkeit der Verbindungen vom Typus $MX_2 . 2NH_3$, Haloïddoppelverbindungen zu bilden.

[2]) Besonders bemerkenswerth sind die schwefligsauren Doppelsalze, die dem Platosemidiammin entsprechen (Cleve: On ammon. platinum bases, S. 50). Ein Vergleich zeigt, dass sie zu denselben Typen gehören, welche in den schwefligsauren Verbindungen des Platinoxyduls beobachtet werden. (S. Lang, Jahresber. 1861, 317; Birnbaum, Ann. Chem. 139, 164.) So haben beispielsweise die gegenwärtig bekannten Vertreter der höheren Typen folgende Zusammensetzung:

$$PtSO_3 . 3SO_3M_2 = PtX_2 . 6XR = PtX_8M_6.$$
$$PtSO_3 . 2NH_3 . 2SO_3M_2 = PtX_2 . 2NH_3 . 4XM.$$

Hieraus ist ersichtlich, dass im Platosemidiamminsalz $2NH_3$ das Mol. SO_3M_2 ersetzt haben, das äquivalent ist 2MX, wo X ein einbasischer Säurerest ist. Auf solche Weise lässt sich auch in diesen Körpern eine gleiche Aequivalenz in der Vertretung zwischen NH_3 und RX beobachten, wie früher bei dem Uebergange von den Haloïddoppelsalzen des Platins zu den entsprechenden Ammoniakverbindungen. Anderseits bieten die

den Beobachtungen von Werner und Miolati[1]) sind frisch bereitete Lösungen der isomeren Verbindung $PtCl_2 . 2NH_3$ fast nicht leitend. Eine unbedeutende Leitfähigkeit äussert sich erst beim Stehen der Lösung, wahrscheinlich bedingt durch einen Hydratationsprocess, d. h. durch Bildung von Salzen von höherem Typus.

Das weitere Hinzutreten von NH_3 zu $PtCl_2 . 2NH_3$ verstärkt den basischen Charakter des Platinammoniakcomplexes bedeutend. In dem von Cleve[2]) erhaltenen Platomonodiamminchlorid:

$$PtCl_2 . 3NH_3$$

erlangt das eine von den Chloratomen die Eigenschaften eines an ein stark alkalisches Metall gebundenen Haloïds. In diesem Körper erscheint die Fähigkeit, Haloïddoppelsalze zu bilden, von neuem, jedoch bereits mit Chlormetallen sauren Charakters, wie z. B. mit $PtCl_2$. Hierbei resultiren röthliche Krystalle:

$$(PtCl_2 . 3NH_3)_2 PtCl_2 ,$$

deren Zusammensetzung ausdrückt, dass bei der Bildung des Doppelsalzes nur die Hälfte des im $PtCl_2 . 3NH_3$ enthaltenen Chlors theil hat.

Wie oben bemerkt, entspricht das letzte Glied der Reihe — $PtCl_2 . 4NH_3$ — einer ziemlich energischen Base und enthält beide Haloïdatome in leicht beweglichem Zustande. Im Einklange damit ist das Platodiamminchlorid in Lösung ein guter Leiter, und bildet mit $PtCl_2$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$ und anderen Chloriden der Schwermetalle ziemlich beständige und charakteristische Doppelsalze von der Zusammensetzung:

$$PtCl_2 . 4NH_3 . MCl_2 .^3)$$

Analoge Veränderungen in den Eigenschaften treten auch bei der vergleichenden Untersuchung der grossen Gruppe der Ammoniakderivate von Kobalt, Chrom, Iridium und Rhodium auf, die folgender allgemeinen Reihe entsprechen:

---

schwefligsauren und unterschwefligsauren Platindoppelsalze einen anschaulichen Beleg für die Voraussetzung, dass in den einfachsten Typen der Chlorplatinite und Chlorplatinate die Fähigkeit des Platins zu weiterer Vereinigung noch lange nicht erschöpft erscheint.

[1]) Werner u. Miolati, Z. phys. Chem. **12**, 42.

[2]) Cleve, On ammoniacal platinum bases S. 64.

[3]) Magnus, Pogg. Ann. **14**, 239 (1828); Buckton, Jahresber. f. Ch. 1852, S. 426.

$$\overset{1}{MX_3},\quad \overset{2}{MX_3 . NH_3},\quad \overset{3}{MX_3 . 2NH_3},\quad \overset{4}{MX_3 . 3NH_3},\quad \overset{5}{MX_3 . 4NH_3},$$
$$\overset{6}{MX_3 . 5NH_3},\quad \overset{7}{MX_3 . 6NH_3}.$$

Die ersten Glieder dieser Reihe — wasserfreie Salze — enthalten die Säurereste ausserordentlich fest gebunden und wenig disponirt zur Wechselzersetzung. Die hierbei beobachteten Reactionen unterscheiden sich in Vielem von denen, die den genannten Salzen im gelösten Zustande eigen sind. Die Geneigtheit, beständige Doppelsalze zu bilden, erscheint ziemlich stark entwickelt, und lässt sich hierbei am häufigsten folgender Typus beobachten:

$$MX_3 . 3XM \text{ oder } M(X_2M)_3,$$

wo M ein einwerthiges Alkalimetall ist.

Körper von der Zusammensetzung $MX_3 . NH_3$ sind noch nicht genau bekannt, Vertreter der Verbindung $MX_3 . 2NH_3$ jedoch sind als Doppelsalze erhalten worden:

$Co(NO_2)_3 . 2NH_3 . MNO_2$ (Erdmann[1])
$Cr(CSN)_3 . 2NH_3 . MCNS$ (Reinecke[2]).

Diese Verbindungen entsprechen den Salzen von Cossa $PtCl_2 . NH_3 . MCl$ in der Platinreihe und gehen analog aus den Doppelsalzen vom Typus $MX_3 . 3XM_3$ durch Eintritt von $2NH_3$ für $2XM$ hervor.

Bei der Vertretung von $3XM$ durch Ammoniak resultiren Zwischenprodukte mit neutralem Charakter $MX_3 . 3NH_3$, als deren Vertreter wir die salpetrigsauren und schwefligsauren Salze von Erdmann und Künzel[3]) anzusehen haben:

$Co(NO_2)_3 . 3NH_3$
$Co_2(SO_3)_3 . 6NH_3$.

Die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, verschwindet in den Körpern von diesem Typus vollständig; wenigstens kennen wir bis jetzt kein einziges Doppelsalz, das einer solchen Verbindung entspräche. Gleich dem $PtCl_2 . 2NH_3$ ist Erdmann's Salz, $Co(NO_2)_3 . 3NH_3$, in wässriger Lösung Nichtleiter (Werner und Miolati).

---

[1]) Erdmann, dies. Journ. 97, 405.

[2]) Reinecke, Ann. Chem. 126, 113; Curtius, dies. Journ. [2] 45, 213, 356.

[3]) Künzel, dies. Journ. 72, 217. Geuther (Ann. Chem. 126, 113) betrachtet Künzel's Salz, $Co_2(SO_3)_6 . 6NH_3$, als Doppelverbindung des schwefligsauren Kobaltoxydes mit dem Luteosalz.

Ein weiterer Hinzutritt von Ammoniak giebt Derivate, die den Salzen der Alkalimetalle entsprechen. Diese Wandlung schreitet consequent fort, und jedes neu eintretende Mol. Ammoniak ertheilt einem Haloïdatom (oder Säurerest) Beweglichkeit, so dass dieses die Fähigkeit, in Wechselwirkung zu treten und Doppelverbindungen mit $PtCl_4$ und anderen Salzen sauren Charakters zu bilden, erlangt. Bei den Haloïdsalzen des Kobalts lässt sich folgende ziemlich instructive Reihe beobachten:

	Wasserfr. Tetraminsalze $(CoCl_2.4NH_3)Cl$,	Pentapurpureosalze $(CoCl.5NH_3)Cl_2$,	Luteosalze $(Co.6NH_3)Cl_3$
Anzahl activer Hal.-Atome:	1.	2.	3.
Zusammens. der Chlorplatinate:	$(CoCl_2.4NH_3)_2PtCl_6$,	$(CoCl.5NH_3)PtCl_6$,	$(Co.6NH_3)_2(PtCl_6)_3$.

Als Vertreter der Tetraminverbindungen treten die von Gibbs und Genth[1]) entdeckten Praseosalze auf; bei Gegenwart von Wasser hydratisiren sich die letzteren leicht und gehen in Roseotetraminsalze über. Daher ist ihr Verhalten einstweilen nicht genau bekannt, doch lassen die Eigenschaften der entsprechenden beständigen, von Jörgensen[2]) eingehend untersuchten Pyridin- und Aethylendiaminsalze des Rhodiums und Kobalts

$$RhCl_3 . 4C_5H_5N$$
$$CoCl_3 . (C_2H_4 . N_2H_4)_2$$

keinen Zweifel, dass sich nur ein Drittel des im Ganzen vorhandenen Chlors im activen Zustande befindet.

Das Endglied genannter Reihe, das $CoCl_3 . 6NH_3$, entspricht gleich dem Platodiaminchlorid einer ziemlich starken Base; in ihm sind alle drei Chloratome zur chemischen Wechselwirkung fähig, und so fort.

Auf solche Weise zeigt uns der Vergleich beider typischen Reihen der Metallammoniaksalze, dass die Veränderung der Eigenschaften als Folge der Anhäufung von Ammoniak im Molekül des zusammengesetzten Salzes die gleichen allgemeinen Stadien durchläuft. Anfangs wird die den Salzen sauren Charakters der Metalle der 6.—8. Gruppe des periodischen

---

[1]) Gibbs u. Genth, Researches on the ammoniaccobalt bases, Smiths contrib. **9**, 13; Fr. Rose, Unters. üb. ammon. Kobaltverb. S. 44.

[2]) Jörgensen, dies. Journ. [2] **27**, 478. (Tetrapyridinsalze des Rhodiums); das. **39**, 1; **41**, 440 (Praseoäthylendiaminsalze).

Systems eigene Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, schwächer oder schwindet gar ganz; darauf erscheint nach einer Anzahl von Uebergangsprodukten eine Reihe von Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach an die Salze der Alkalien und alkalischen Erden der 1. und 2. Gruppe erinnern. Hieraus ist zu schliessen, dass eine vorherige Verbindung der Salze dieser Art mit Ammoniak als unumgängliche Bedingung dafür erscheint, dass die Haloïde oder Säurereste chemisch activ (zur elektrolytischen Dissociation geeignet) werden.

Mit welchen Elementen haben wir die basischen Complexe, wie $Pt.2NH_3$ und $Co.3NH_3$, die sich in den genannten Uebergangsprodukten finden, zu vergleichen? Ihrem chemischen Charakter nach erinnern diese Complexe bis zu einem gewissen Grade an die einfachen Körper der 4. Gruppe (Kohlenstoff, Silicium u. a.), oder sog. mittleren Elemente (meso-elements) in den von Reynolds und Crookes[1]) vorgeschlagenen Schemata des periodischen Systems. In der That sehen wir bei der Betrachtung einer dieser natürlichen Reihen:

Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl,

dass das Silicium mittelständig ist: nach rechts hin liegen die sauren, nach links die basischen Elemente, dabei wachsen mit der Entfernung vom Mittelgliede die sauren, resp. basischen Eigenschaften. Wie oben gezeigt, lässt sich ein angenähertes Verhältniss bei der vergleichenden Untersuchung der den zusammengesetzten Salzen entsprechenden Metallcomplexe beobachten.

Es ist bemerkenswerth, dass die Anzahl Ammoniakmoleküle in den Uebergangsprodukten und höchsten Verbindungen der betrachteten Reihen mit der Anzahl der Haloïdatome im Molekül des zusammengesetzten Salzes, oder der Werthigkeit des gegebenen Metalls zusammenhängt, wie aus folgendem Vergleich ersichtlich:

$PtCl_2.2NH_3$	$PtCl_2.4NH_3$
$CoX_3.3NH_3$	$CoCl_3.6NH_3$.

In den Uebergangstypen entfällt auf je 1 Atom Haloïd 1 Mol. Ammoniak, in den höchsten Typen die doppelte Menge.

3. Recht wichtige Ergebnisse für die Kenntniss der Natur der Metallammoniaksalze bietet ihr Vergleich mit den Hydratsalzen. Unter diesen beiden Klassen giebt sich ein so enger Zusammenhang kund, dass ihre Unterscheidung unmöglich wird.

(Fortsetzung folgt.)

---

[1]) W. Crookes: Ueber die Abstammung der chemischen Elemente. Moskau 1886, S. 18.

Beiträge zur Kenntniss des Anethols.

2. Mittheilung.[1])

Ueber die Einwirkung des Broms auf Anethol;

von

C. Hell und O. von Günthert.

Bei der Darstellung des gebromten Ketons

$C_6H_3Br(OCH_3).CHBr.CO.CH_3$ oder

$C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHBrCH_3$

aus dem Monobromanetholdibromid mittelst einer Auflösung von Chromsäure in Eisessig wurde häufig neben den aus heissem Alkohol sich abscheidenden Krystallen des Ketons auch noch eine viel leichter lösliche Verbindung erhalten, welche aus den Mutterlaugen in derben, stark durchsichtigen Krystallen sich absetzte, und einen geringeren Bromgehalt besass. Diese Verbindung entstand namentlich dann in grösserer Menge, wenn das Produkt der Einwirkung von Brom auf Anethol nur durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt, nicht aber wiederholt aus Petroleumäther umkrystallisirt wurde. Es lag daher nahe zu vermuthen, dass dieses Produkt der Oxydation des Anetholdibromids, das schon von Ladenburg dargestellt und untersucht wurde, seine Entstehung verdanke, und es schien interessant, die Untersuchung sowohl auf bromärmere als auch bromreichere Derivate des Anethols auszudehnen.

Ausserdem hatten die Untersuchungen von Gärttner noch manche Lücken offen gelassen, die bei der anscheinend grossen Reactionsfähigkeit des Bromanetholdibromids, wie namentlich des daraus dargestellten Ketons durch weitergehende Versuche auszufüllen waren.

Als Ausgangsmaterial diente das Sternanisöl, das fast ganz aus krystallisirbarem Anethol besteht, so dass durch Absaugen nur ganz wenig von flüssigen Beimengungen abgetrennt werden konnten. Bei der fractionirten Destillation zeigten jedoch die durch Absaugen gereinigten Anetholkrystalle keineswegs einen

[1]) 1. Mitth. s. dies. Journ. [2] 51, 422.

constanten Siedepunkt. Die Hauptmasse destillirte zwischen 226°—236° über, und diese wurde zu den folgenden Versuchen verwendet, ein kleiner Theil siedete jedoch auch niedriger, und bei Verarbeitung mehrerer Kilogramm Sternanisöl konnte eine etwa 150 Grm. betragende Menge vom Siedep. 210°—220° und etwa die doppelte Menge vom Siedep. 220°—228° abgesondert werden.

Zur Darstellung des Monobromanetholdibromids diente das schon von Gärttner angewandte Verfahren. Das Anethol in Mengen von etwa 20 Grm. wurde in der 2—3 fachen Menge absoluten Aethers, welcher vorher durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification über metallischem Natrium vollständig alkohol- und wasserfrei gemacht war, gelöst, und nun mittelst eines Tropftrichters das Brom anfänglich sehr langsam und unter Abkühlung zugebracht. Die Einwirkung ist eine sehr energische, das eintröpfelnde Brom verschwindet unter starkem Zischen sofort, und wenn man nicht von Zeit zu Zeit den Zulauf des Broms unterbricht, so gelangt der Aether trotz äusserer Abkühlung in wallendes Sieden. Ist alles Brom, man wendet etwas mehr als die theoretische Menge an, eingetragen, so lässt man am besten durch Eingiessen in flache Schalen und Stehen an der Luft den Aether verdunsten, und reinigt das zurückgebliebene, gewöhnlich durch freies Brom noch braungefärbte Produkt durch Anreiben und Waschen mit kaltem Alkohol und krystallisirt die durch diese Behandlung schon ganz weiss gewordene Masse nach dem Trocknen aus schwer flüchtigem Petroleumäther ein- bis zweimal um. Man erhält so das Monobromanetholdibromid ganz rein, in Form ziemlich dicker, stark glänzender Nadeln vom Schmelzp. 108°.

Die Brombestimmung ergab:

0,245 Grm. Substanz gaben 0,356 Grm. AgBr = 61,63% Br statt 62,0%, welche die Formel $C_{10}H_{11}Br_2O$ verlangt.

Nach Gärttner und Hell ist die Einwirkung von heissem Alkohol zu vermeiden, weil dadurch Bildung schwer krystallisirbarer Produkte stattfindet. Es war von Interesse, den Grund dieses Verhaltens näher kennen zu lernen und die Natur der hierbei entstehenden Verbindung aufzuklären.

Einwirkung von kochendem Aethylalkohol auf Monobromanetholdibromid.

50 Grm. des Bromids wurden mit absolutem Alkohol einige Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols, welcher den deutlichen Geruch nach Bromäthyl zeigte, hinterblieb eine syrupdicke Masse, welche in Wasser gegossen, nach einiger Zeit erstarrte, und aus Aether umkrystallisirt werden konnte. Man erhielt so schöne, lange, prismatische Krystalle, welche geruch- und geschmacklos waren und schon bei 62° schmolzen. In Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform waren dieselben leicht, in Petroleumäther dagegen schwer löslich.

Zwei Brombestimmungen ergaben übereinstimmende Resultate.
0,215 Grm. Substanz gaben 0,265 Grm. AgBr oder 52,0% Br.
0,228 Grm. Substanz gaben 0,280 Grm. AgBr oder 52,19% Br.
Die Formel $C_{10}H_{10}Br_2O$ verlangt: 52,28% Br.

Die Einwirkung des absoluten Alkohols findet in der Weise statt, dass aus dem Monobromanetholdibromid 1 Mol. HBr austritt.

Einwirkung von Wasser auf das Bromid.

Auch Wasser wirkt bei höherer Temperatur verändernd auf das Monobromanetholdibromid ein, nur ist diese Einwirkung eine etwas andere.

Werden 50 Grm. des Bromids mit viel Wasser mehrere Tage lang am Rückflusskühler gekocht, so resultirt eine braune, zähe Masse, die auch nach wochen- und monatelangem Stehen nicht erstarrte und auch aus Aether, Alkohol oder Benzol, in welchen Lösungsmitteln sie leicht löslich war, nicht krystallisirt werden konnte. Längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, ergab sie bei der Bestimmung ihres Bromgehalts folgende Zahlen:

0,260 Grm. Substanz gaben 0,302 Grm. AgBr oder 49,2% Br.
0,275 Grm. Substanz gaben 0,320 Grm. AgBr oder 49,45% Br.

Wenn man trotz der keine Garantien für die Reinheit bietenden Beschaffenheit des Produkts dem Resultat der Brombestimmung einigen Werth beilegen will, so würde sich ergeben, dass die Einwirkung des Wassers nicht in einer Abspaltung von Bromwasserstoff, sondern in einer Substitution von Brom

durch Hydroxyl bestanden hätte, denn die Formel $C_{10}H_{12}Br_2O_2$, d. h. $C_{10}H_{11}Br_3O + H_2O = C_{10}H_{11}Br_2O(OH) + HBr$ verlangt 49,3% Brom.

Um zu erfahren, an welcher Stelle der Austausch des Broms gegen OH stattgefunden habe, wurde das Produkt einer Oxydation mit Chromsäure und Eisessig unterworfen, welche schon in der Kälte deutlich unter schwacher Bromentwicklung von statten ging und namentlich beim Erwärmen zu einer energischen Reaction sich steigerte. Nach dem Abdestilliren des Eisessigs fiel auf Wasserzusatz eine braune, gallertartige Masse von scharfem, die Augen heftig reizenden Geruch aus, aus welcher durch Natriumcarbonat etwas Bromanissäure ausgezogen werden konnte. Die Hauptmenge blieb aber ungelöst. Dieselbe konnte aber nicht fest und rein erhalten werden, es unterblieb daher eine nähere Untersuchung. Möglicher Weise besteht die Verbindung aus einem acroleïnartigen Oxydationsprodukte des Carbinols. Eine weitere Untersuchung dieses Produkts steht in Aussicht.

Einwirkung von Anilin auf Monobromanetholbromid und auf das daraus durch Oxydation entstehende Keton.

Bemerkenswerth ist ferner die Einwirkung des Anilins auf das Monobromanetholdibromid. Beim Auflösen des letzteren in überschüssigem Anilin fand unter lebhafter Reaction die Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin statt, und nach dem Abfiltriren der Anilinlösung und Versetzen mit Salzsäure bleibt ein gelb gefärbtes Pulver zurück, welches bei 75° schmilzt, sich ziemlich leicht in Aether, Alkohol und Benzol löst, nach dem Verdunsten der Lösungsmittel aber als harzige Masse zurückbleibt und beim Versetzen mit Chromsäure in eine tiefschwarz gefärbte Verbindung übergeht.

Bei der Brombestimmung gaben:
0,261 Grm. Substanz 0,161 Grm. AgBr oder 26,05% Br.
Die Formel $C_{16}H_{16}OBrN$ verlangt 25,15% Br.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat findet gleichfalls unter lebhafter Reaction statt, es entwickelt sich Anilin und aus der alkalischen Lösung scheidet Schwefelsäure einen voluminösen Niederschlag ab, der nach wiederholtem Lösen in

Alkalien und Wiederabscheiden durch Säuren bei 213° schmolz, in Alkohol und Aether leicht löslich war und aus letzterem beim Verdunsten in derben Krystallen sich abschied. Dem Schmelzpunkte nach ist dieses Oxydationsprodukt Monobromanissäure $C_6H_3(BrOCH_3)COOH$.

Die Einwirkung des Anilins auf Monobromanetholdibromid scheint darnach entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}Br_2O + 3C_6H_5NH_2 = C_{16}H_{16}BrON + 2C_6H_5NH_2HBr$$

vor sich gegangen zu sein.

Ein besser charakterisirtes Derivat war bei der Einwirkung des Anilins auf das gebromte Keton zu erwarten, welches, wie schon Gärttner und Hell zeigten, durch Ammoniak in das leicht rein zu erhaltende isoindolartige Condensationsprodukt übergeführt werden konnte.

Zu diesem Zweck wurde eine grössere Menge des Monobromanetholdibromids mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung oxydirt. Wir nahmen diesmal die Oxydation in offener Schale und unter Anwendung von weniger Eisessig vor. Dieselbe verlief unter diesen Umständen sehr viel rascher, wenn auch heftiger, und das entstandene Keton krystallisirte sofort beim Erkalten aus der Chromacetatlösung in feinen Nadeln heraus, die durch Auswaschen mit Wasser auf dem Saugfilter fast ganz rein erhalten werden konnten.

Nach dem Auskochen mit Natriumcarbonat wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 99°.

Die Brombestimmung ergab:
0,290 Grm. Substanz lieferten 0,340 Grm. AgBr oder 49,65 % Br.
Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ 49,68 % Br.

Beim Erhitzen dieses Ketons mit überschüssigem Anilin über der freien Flamme schied sich bromwasserstoffsaures Anilin aus, welches abfiltrirt wurde, während die dunkelroth gefärbte Lösung zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure behandelt wurde. Es bildete sich hierbei zuerst ein harzig ausfallender Körper, welcher aber nach einiger Zeit fest und pulverig wurde. Er wurde zuerst wiederholt mit Salzsäure ausgewaschen und dann nach dem Trocknen an der Luft in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich beim

Verdunsten neben einem dunkelrothen Harze feine, gelblich gefärbte, meistens zu kleinen Büscheln vereinigte Nadeln ab, welche durch Abschlemmen von dem an den Wänden festhaftenden Harze getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von dem constanten Schmelzp. 119° erhalten werden konnten.

Die Brombestimmung ergab für:
0,304 Grm. Substanz 0,178 Grm. AgBr oder 24,68 % Br.
Die Formel $C_{16}H_{16}O_2BrN$ verlangt 23,95 % Br.
Bei der Elementaranalyse wurde erhalten aus:
0,301 Grm. Substanz 0,635 Grm. CO_2 und 0,127 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,48	57,47 %
H	4,79	4,68 „ .

Die neue Verbindung ist darnach einfach durch Eintritt des Anilinrestes an Stelle des Bromatoms der Seitenkette entstanden. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, dagegen schwer in Petroleumäther. In conc. Schwefelsäure löst sie sich ebenfalls mit grünlicher Färbung und fällt auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus.

Analoge Untersuchungen mit Anetholdibromid.

Lässt man Brom im Ueberschusse in das mit Aether verdünnte Anethol eintröpfeln, so resultirt fast ausschliesslich das schon beschriebene Monobromanetholdibromid. Wendet man aber auf 1 Mol. Anethol genau 1 Mol. Brom an, und sorgt überdies dafür, dass durch Anwendung von kleineren Portionen, höchstens 20 Grm., Anethol, durch Verdünnen mit dem 2—3fachen Volumen reinen Aethers und durch starke Abkühlung mit Eiswasser das langsam eintröpfelnde Brom keine erhebliche Temperatursteigerung hervorbringen kann, so besteht die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende krystallinische Masse, welche durch Anreiben mit kaltem Petroleumäther und Abpressen zwischen Papier, schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem leicht flüchtigem Petroleumäther ganz rein erhalten werden kann, aus dem schon von Ladenburg dargestellten Anetholdibromid. Die feinen, nadelförmigen Krystalle schmelzen bei 67° und stimmen darin mit den Angaben von Ladenburg überein.

Die Brombestimmung führte zu folgenden Zahlen:
0,228 Grm. Substanz gaben 0,278 Grm. AgBr oder 51,75 % Br.
Die Formel $C_{10}H_{12}Br_2O$ verlangt 51,9 % Br.

Aus der dunklen, schmierigen Mutterlauge, welche beim Umkrystallisiren zurückblieb, wurden bei längerem Stehen noch weitere Krystalle gewonnen, welche das Aussehen des Monobromanetholdibromids $C_{10}H_{11}Br_3O$ besassen und durch ihren Schmelzp. 108° sich als solches erwiesen. Es geht daraus hervor, dass auch bei der grössten Vorsicht sich die Bildung des Monobromanetholdibromids kaum vermeiden lässt.

Das Anetholdibromid verhält sich im Allgemeinen ganz analog wie das einfach bromirte Produkt, doch konnten auch einige bemerkenswerthe Unterschiede nachgewiesen werden.

Einwirkung von Aethylalkohol auf das Anetholdibromid.

Kochender Alkohol verändert das Dibromid ebenfalls. Lässt man 20 Grm. des Anetholdibromids mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler einige Tage kochen, so bleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols eine dunkelbraun gefärbte harzige Masse zurück, welche einen starken Anetholgeruch besitzt und trotz aller Bemühungen nicht in festem Zustande erhalten werden konnte. Sie löste sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, theilweise auch in Petroleumäther. Beim Verdunsten der Lösungsmittel aber blieb die gleiche dunkle Schmiere zurück.

Die Brombestimmung ergab:
0,210 Grm. Substanz lieferten 0,142 Grm. AgBr oder 28,57 % Br, während die nach Analogie bei dem Monobromanetholdibromid entstandene Verbindung $C_{10}H_{11}BrO$ 35,2 % Br, und die durch den Eintritt von OC_2H_5 an Stelle von Brom gebildete Verbindung $C_{12}H_{17}BrO_2$ 29,3 % Br verlangt.

Es scheint danach, dass die Umsetzung eher in letzterer Weise stattgefunden habe, wir müssen uns jedoch bei der Unmöglichkeit, die Verbindung bis jetzt in reinem Zustande zu erhalten, eine bestimmtere Ansicht bis später vorbehalten.

Oxydation des Anetholdibromids mit Chromsäure.

Bei der Oxydation des Dibromids mit Chromsäure in Eisessig tritt schon in der Kälte, unter Entwicklung von Brom,

eine lebhafte Reaction ein. Nachdem durch Erwärmen die Oxydation zu Ende gebracht worden war, und die Lösung eine rein dunkelgrüne Färbung angenommen hatte, wurde der Eisessig abdestillirt, und der Rückstand in Wasser gegossen. Es schied sich hierbei eine gelblich gefärbte, halbfeste Masse ab, welche durch Filtriren von der Chromacetatlösung getrennt, mit Wasser ausgewaschen und sodann mit Natriumcarbonat ausgekocht wurde. Aus heissem Petroleumäther konnte dann die Masse umkrystallisirt werden.

Die Trennung des aus dem Dibromid entstandenen Ketons von dem aus dem Monobromanetholdibromid entstehenden, dessen Bildung sich auch bei noch so vorsichtigem Bromiren des Anethols nicht vermeiden lässt, bietet einige Schwierigkeit. Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man nach dem Erkalten der heissen Lösung die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen abgiesst und langsam verdunsten lässt. In den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen findet sich fast ausschliesslich das höher bromirte Keton vor, während in der beim Verdunsten erhaltenen Krystallmasse das einfach bromirte Keton $C_{10}H_{11}BrO_2$ vorhanden ist, welches durch 5—6 malige Wiederholung dieser Operation schliesslich rein erhalten werden kann. Das Keton scheidet sich in schönen, grossen, stark lichtbrechenden, flächenreichen Krystallen ab, die fast denselben Schmelzpunkt wie das nicht oxydirte Anetholdibromid, nämlich 65°—67° besitzen. Die Verbindung besitzt einen eigenthümlich beissenden Geruch und erregte, auf die Haut gebracht, auf zarteren Theilen derselben, heftiges Brennen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Petroleumäther, die Ausbeute an reinem Material ist jedoch gering. So wurden von 200 Grm. Anetholdibromids nur ca. 25 Grm. des Oxydationsproduktes erhalten.

Bei der Brombestimmung gaben:

0,200 Grm. Substanz 0,154 Grm. AgBr oder 32,50% Br.
Berechnet für $C_{10}H_{11}BrO_2$ 32,9% Br.

Der Verlauf der Oxydation findet also hier in ähnlicher Weise wie bei dem Monobromanetholdibromid statt.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Keton.

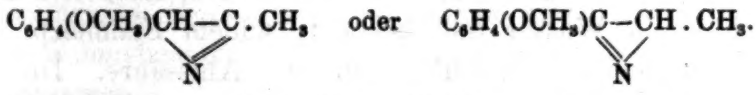
Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Wasserbade löste sich dasselbe unter Gelbfärbung auf, und nach dem Abdestilliren des Alkohols und Ammoniaks bleibt eine grünliche Masse zurück, die in Wasser unlöslich ist und damit ausgewaschen werden kann. In heissem Alkohol gelöst, scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Krystallpulver vom Schmelzp. 176° ab. Dieses löst sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol mit intensiv goldgelber Farbe, in Petroleumäther ist es unlöslich.

Eine vollständige Analyse ergab folgende Zahlen:
0,263 Grm. Substanz lieferten bei 21° und 733 Mm. 20,0 Ccm. N.
0,339 Grm. Substanz lieferten 0,921 Grm. CO_2 und 0,179 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$:	Gefunden:
C	74,5	74,0 %
H	6,8	5,86 „
N	8,6	8,5 „ .

Die Einwirkung des Ammoniaks hat danach in derselben Weise stattgefunden, wie bei dem zweifach gebromten Keton $C_{10}H_{10}Br_2O_2$.

Zuerst wurde das Bromatom der Seitenkette durch NH_2 ersetzt und dieses condensirt sich mit der Carbonylgruppe unter Austritt von 1 Mol. H_2O, unter Bildung eines isoindolartigen Körpers:



Auch hier muss es dahin gestellt bleiben, ob der Verbindung das Mol.-Gew. $C_{10}H_{11}NO$ oder ein doppelt so grosses zukommt.

Einwirkung von Anilin auf das Keton.

Beim Erhitzen mit Anilin in alkoholischer oder ätherischer Lösung bildet sich neben bromwasserstoffsaurem Anilin eine harzige Masse, welche sich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig mit rothbrauner Farbe löste, beim Verdunstenlassen dieser Lösungsmittel aber immer wieder nur in Form eines dunklen Harzes erhalten werden konnte. Da alle

Versuche scheiterten, ein krystallisirtes Produkt zu erhalten, auch die Einwirkung von Acetylchlorid zu keinem greifbaren Resultate führte, so wurde diese Einwirkung nicht näher verfolgt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass dieselbe in analoger Weise wie bei dem zweifach gebromten Keton stattgefunden hat, d. h. dass das Bromatom der Seitenkette durch den Anilinrest ersetzt wurde.

Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat.

Oxydirt man das einfach gebromte Keton mit der 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge übermangansauren Kalis in wässriger Lösung, so erhält man aus der von dem Braunstein abfiltrirten alkalischen Lösung beim Versetzen mit Schwefelsäure eine reichliche Menge einer aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirenden Säure, welche nach ihrem Schmelzpunkt 185° aus reiner Anissäure bestand. Die von der Anissäure abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde bis auf $^1/_3$ abdestillirt, das Destillat mit Silbercarbonat gesättigt, wodurch eine grosse Menge von Silberacetat erhalten werden konnte. Aus dem Rückstande der Destillation schied sich beim Erkalten noch ein kleiner Theil von Anissäure aus. Dieselbe wurde durch Filtriren entfernt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers konnte jedoch eine leicht lösliche Ketonsäure nicht nachgewiesen werden. Der unbedeutende Rückstand, der beim Verdunsten des Aethers hinterblieb, löste sich ziemlich schwer in Wasser und bestand, seinem Schmelzp. 185° nach zu urtheilen, ausschliesslich aus Anissäure. Die Zusammensetzung des Anetholdibromids muss nach diesen Resultaten durch die Formel $C_6H_4(OCH_3).CHBr.CHBr.CH_3$ und das durch Oxydation daraus erhaltene Keton durch die Formel $C_6H_4(OCH_3)CHBr.COCH_3$, bezw. $C_6H_4(OCH_3)CO.CHBr.CH_3$ ausgedrückt werden.

Höhere Bromsubstitutionsprodukte des Anetholdibromids.

Wird das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Monobromanetholdibromid mit 1 Mol. Brom (3 Ccm. Brom auf 20 Grm. des Bromids) in Röhren eingeschmolzen und

längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so findet eine weitere Einwirkung des Broms statt; es bildet sich viel Bromwasserstoff, den man, um ein Zerspringen der Röhren zu vermeiden, von Zeit zu Zeit aus derselben entlässt, und ein syrupförmiger Rückstand, den man durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Aetherlösung bei gewöhnlicher Temperatur theilweise krystallisirt erhalten kann. Der von einer syrupförmigen Mutterlauge durchtränkte Krystallbrei wird mit kaltem Alkohol angerieben, zwischen Filtrirpapier gepresst, zum zweiten Mal mit leicht flüchtigem Petroleumäther angerieben und auf dem Saugfilter damit ausgewaschen, wobei ein verhältnissmässig rein aussehendes Krystallmehl zurückblieb. Dasselbe wurde aus heissem Petroleumäther umkrystallisirt und so in feinen, schönen Nadeln vom Schmelzp. 113°—114° erhalten.

Zwei Brombestimmungen ergaben übereinstimmende Resultate:
0,284 Grm. Substanz lieferten 0,460 Grm. AgBr oder 68,66% Br.
0,282 Grm. Substanz lieferten 0,454 Grm. AgBr oder 68,43% Br.
Die Formel $C_{10}H_{10}Br_4O$ verlangt 68,6% Br.

Die Ausbeute an dem reinen Dibromanetholdibromid $C_{10}H_{10}Br_4O$ ist nicht sehr gross. Die Hauptmasse bildet eine tief dunkelbraune, syrupartige Mutterlauge, aus welcher nach längerem Stehen bei niederer Temperatur sich grosse, dicke Krystalle abschieden. Dieselben wurden durch Abpressen möglichst von der anhängenden Mutterlauge befreit und aus leicht flüchtigem Petroleumäther umkrystallisirt, wobei sie warzenförmige Krystalle gaben, welche einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt, als die obigen feinen Nadeln, nämlich 89° besassen.

Die Brombestimmung stimmte jedoch auch hier mit einem Dibromanetholdibromid, $C_{10}H_{10}Br_4O$, überein.

0,304 Grm. Substanz gaben 0,490 Grm. AgBr oder 68,42% Br.
0,300 Grm. Substanz gaben 0,484 Grm. AgBr oder 68,33% Br.,

so dass man hier zwei isomere Verbindungen anzunehmen hat. Diese beiden unterscheiden sich neben ihrem verschiedenen Schmelzpunkte auch noch durch die verschiedene Löslichkeit in Petroleumäther. Das bei 113°—114° schmelzende Produkt ist darin viel schwerer löslich und krystallisirt fast vollständig heraus, das bei 89° schmelzende Produkt ist dagegen schon in kaltem Petroleumäther löslich und scheidet sich erst beim

Verdunsten desselben aus. Bei der Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung erhält man aus beiden Verbindungen, wie es scheint, dieselben Produkte.

Reduction des Dibromanetholdibromids mit Zinkstaub.

Brachte man in die ätherische Lösung des Tetrabromids überschüssigen Zinkstaub, so machte sich eine deutliche Erwärmung bemerkbar. Nach längerem Kochen am Rückflusskühler wurde die Aetherlösung abfiltrirt, und der Aether abdestillirt. Der hierbei zurückbleibende Rückstand wurde dann aus leicht flüchtigem Petroleumäther umkrystallisirt, wobei derbe, glänzende Prismen vom Schmelzp. 76° erhalten wurden.

Die Brombestimmung ergab:
0,169 Grm. Substanz lieferten 0,208 Grm. AgBr oder 52,07 % Br.
0,203 Grm. Substanz lieferten 0,250 Grm. AgBr oder 52,21 % Br.
Die Formel $C_{10}H_{10}Br_2O$ verlangt 52,28 % Br.

Die Verbindung entsprach somit einem Dibromanethol, $C_6H_2Br_2 . CH=CH . CH_3$, isomer mit der durch Behandeln des Monobromanetholbromids mit siedendem Alkol erhaltenen Verbindung $C_6H_3Br(OCH_3) . CBr = CH . CH_3$. Beim Uebergiessen mit Brom wird das letztere lebhaft und ohne BrH-Entwicklung aufgenommen, indem das ursprüngliche bei 113° schmelzende Dibromanetholdibromid, $C_{10}H_{10}Br_4O$, wieder zurückgebildet wird. Es ist dieses Verhalten insofern bemerkenswerth, als sich dem Monobromanetholdibromid bei analoger Behandlung auch zwei Bromatome entziehen lassen, das entstandene Produkt sich aber polymerisirt, und sich dem zu Folge nicht mehr mit Brom verbindet.

Aus diesem Reductionsversuch scheint ferner hervor zugehen, dass bei der weiteren Bromirung des Monobromanetholdibromids das 4. Bromatom ebenfalls in den Kern tritt.

Einwirkung von Anilin auf das Dibromanetholdibromid.

Wurde das Dibromanetholdibromid mit überschüssigem Anilin zusammengebracht, so trat unter schwacher Erwärmung eine vollständige Lösung ein und beim Erhitzen entstand eine lebhafte Reaction, indem sich bromwasserstoffsaures

Anilin abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt, und die Anilinlösung mit Salzsäure versetzt, wobei ein gelbliches Pulver resultirte, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte und sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol löste, beim Verdunsten der Lösungsmittel aber als nicht mehr erstarrendes Harz zurückblieb. Das feste, durch Versetzen seiner Anilinlösung mit Salzsäure erhaltene Produkt wies einen Schmelzp. von 82° auf.

Die Bestimmung seines Bromgehaltes ergab:
0,316 Grm. Substanz gaben 0,300 Grm. AgBr oder 40,18 % Br.
Berechnet für die Formel $C_{10}H_{15}OBr_2N$ 40,3 % Br.

Die Constitution dieser Verbindung entspricht somit wahrscheinlich der Formel:

$$C_6H_2Br_2(OCH_3)CH.CH.CH_3$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$NC_6H_5$$

Oxydation des Dibromanetholdibromids mit Chromsäure.

Beim Eintragen von 10 Grm. des Tetrabromids in die eisessigsaure Lösung von Chromsäure (2 Mol.) findet schon in der Kälte eine sehr lebhafte Reaction unter Bromentwicklung statt, und beim Erwärmen ist die Oxydation schon nach kurzer Zeit beendet. Nach dem Abdestilliren des Eisessigs wird die Masse in Wasser gegossen und mit Sodalösung ausgekocht, wodurch eine kleine Menge von Säuren, von denen später die Rede sein soll, aufgenommen wurde.

Der in Natriumcarbonat unlösliche Theil des Oxydationsproduktes wurde in Aether gelöst und daraus durch Alkohol gefällt. Man erhielt so ein gelblich gefärbtes, amorphes Pulver, welches sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig löste und ganz unlöslich in Petroleumäther war. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel blieb es auch wieder als gelbes Pulver zurück, welches keine Andeutung von krystallinischer Struktur zeigte. Der Schmelzp. lag bei 135°.

Bei der Analyse wurde gefunden:

1. 0,397 Grm. Substanz gaben 0,433 Grm. CO_2 und 0,061 Grm. H_2O.
   0,325 Grm. Substanz gaben 0,450 Grm. AgBr.
2. 0,429 Grm. Substanz gaben 0,467 Grm. CO_2 und 0,082 Grm. H_2O.
   0,322 Grm. Substanz gaben 0,445 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_9Br_3O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	29,9	29,72	29,60 %
H	2,2	1,70	2,12 „
Br	59,8	58,76	58,69 „.

Der beide Male etwas zu niedrig gefundene Bromgehalt erklärt sich dadurch, dass die Zerstörung der Substanz durch Salpetersäure in der Carius'schen Röhre ausserordentlich schwer vor sich geht.

Die Einwirkung der Chromsäure auf das höhere Anetholbromid hat somit gleichfalls in der bei dem Anetholbromid und seinem Monobromsubstitutionsprodukt beobachteten Weise stattgefunden. Es ist ein Keton, $C_{10}H_9Br_3O_2$, entstanden, in welchem noch 3 Atome Brom, und zwar, wie sich aus den später mitzutheilenden Versuchen ergiebt, 2 im aromatischen Kern und 1 in der Seitenkette vorhanden sind.

In der zum Auskochen des rohen Oxydationsproduktes benutzten Sodalösung fanden sich gebromte Säuren vor. Beim Fällen mit Salzsäure wurde ein dunkel gefärbter Niederschlag erhalten, welcher auch nach wiederholtem Auflösen in Alkalien und Fällen mit Säuren ein dunkles Aussehen besass und der bei 210° noch nicht geschmolzen war. Wahrscheinlich liegt hier eine Dibromanissäure vor. Die von dieser Säure abfiltrirte Lösung gab an Aether eine zweite Säure ab, die beim Verdunsten als ein rothbrauner, harziger Körper zurückblieb, der sich in Wasser ziemlich leicht mit weinrother Farbe löste und beim Verdunsten der wässrigen Lösung in feinen Nadeln krystallisirte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnten dieselben vollständig farblos und rein erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 85°. Sie lösten sich leicht in Ammoniak und Alkalien, ebenso in Wasser. Leider war die Menge so unbedeutend, dass nur eine Brombestimmung damit ausgeführt werden konnte.

0,243 Grm. Substanz gaben 0,260 Grm. AgBr oder 45,26 % Br, was auf eine Säure $C_{10}H_8Br_2O_4$, welche 45,4 % Brom verlangt, schliessen lässt.

Wir enthalten uns daher, ehe wir eine eingehendere Untersuchung mit neuem Material vornehmen können, über die Natur dieser Säure weitere Betrachtungen anzustellen.

Einwirkung von Ammoniak auf das Keton $C_{10}H_9Br_3O_2$.

Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade findet keine Einwirkung statt. Eine solche tritt erst ein, wenn die Röhre auf 180° erhitzt wird. Es resultirt nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks ein bräunlich aussehender Körper von amorpher Beschaffenheit, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Aether, Alkohol, Benzol, Petroleumäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nicht löste. Ebenso unlöslich war er auch in verdünnten Säuren und in Wasser. Zum Schmelzen konnte er nicht gebracht werden, sondern sublimirte bei sehr hoher Temperatur. Auf dem Platinblech verbrannte diese Verbindung ohne Rückstand. Beim Kochen mit conc. Salpetersäure bildete sich ein röthlicher Körper, welcher beim Erhitzen lebhaft verpuffte. In conc. Schwefelsäure löst das Produkt sich auf und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Die Bestimmung des Bromgehalts ergab:
0,276 Grm. Substanz lieferten 0,322 Grm. AgBr oder 49,63 % Br.
0,289 Grm. Substanz lieferten 0,340 Grm. AgBr oder 49,82 % Br.
Die Formel $C_{10}H_9Br_2NO$ verlangt 50,1 % Br.

Es scheint somit, dass die Einwirkung des Ammoniaks analog derjenigen ist, wie sie auf die bromärmeren Ketone vor sich gegangen ist. Der Unterschied liegt hauptsächlich in der Temperatur. Während bei dem Mono- und Dibromketon das Ammoniak schon bei Wasserbadtemperatur einwirkt, findet bei dem Tribromketon die Einwirkung erst bei höherer Temperatur statt. Die Formel für das Ammoniakprodukt wäre danach durch

$$C_6H_2Br_2(OCH_3).\underset{\underset{N}{\diagdown\!\!\!\diagup}}{CH-C}.CH_3 \text{ oder } C_6H_2Br_2(OCH_3).\underset{\underset{N}{\diagdown\!\!\!\diagup}}{C-CH}.CH_3,$$

resp. durch Verdoppelung derselben auszudrücken.

Einwirkung von Anilin auf das Keton.

Von hervorragendem Interesse ist die Einwirkung des Anilins auf das dreifach bromirte Keton. Erhitzt man dasselbe mit einer alkoholischen Anilinlösung längere Zeit am Rückflusskühler, so bildet sich neben bromwasserstoffsaurem Anilin ein chokoladefarbiger, anscheinend amorpher Körper, der sich schwer in Alkohol, leichter in Aether und Benzol

löste, aus diesen Lösungsmitteln aber stets amorph sich wieder abschied. Wird derselbe jedoch in siedendem Anilin aufgelöst, so scheiden sich nach dem Erkalten der Lösung prachtvolle, bronzefarbene, glänzende Blättchen ab, welche sich leicht durch Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure von der überschüssigen Anilinlösung befreien lassen. Denselben Körper von gleichem Aussehen erhält man auch, wenn man das Keton in überschüssigem siedenden Anilin auflöst. Aus der abgesaugten Anilinlösung lässt sich noch mehr von dieser Verbindung erhalten, wenn man Alkohol hinzufügt, nur scheidet sich dieselbe dann nicht mehr krystallisirt, sondern, wie schon oben beschrieben, als amorphes, chokoladebraunes Pulver ab, das aber durch Auflösen in siedendem Anilin wieder leicht krystallisirt erhalten werden kann. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt das Produkt einen intensiv gelb gefärbten Dampf von eigenthümlichem, nicht unangenehmem aromatischen Geruch und verbrennt zuletzt ohne jeglichen Rückstand. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoller, carmoisinrother Färbung auf und auf Zusatz von Wasser scheidet sich wieder der ursprüngliche amorphe Körper pulverförmig ab. Auch in conc. Salpetersäure findet theilweise Auflösung unter Rothfärbung statt, von conc. Salzsäure wird dagegen die Verbindung nicht angegriffen.

Auffallender Weise enthielt diese Verbindung kein Brom mehr, trotz der beiden im Benzolkern noch anzunehmenden Bromatome.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

0,147 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,417 Grm. CO_2 und 0,089 Grm. H_2O.

0,213 Grm. Substanz gaben 18,0 Ccm. N bei 16° und 730 Mm.

C	76,87 %
H	6,7 „
N	9,61 „ .

Diese analytischen Werthe lassen zwei verschiedene Deutungen zu. Die Formel $C_{28}H_{27}O_2N_3$, entstanden nach der Gleichung:

$$C_{10}H_9Br_3O_2 + 6\,NH_2C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_2(NHC_6H_5)_2(OCH_3) \\ | \\ COCH(NHC_6H_5)\,.\,CH_3 \end{array} + 3\,C_6H_5NH_2\,.\,HBr\,,$$

verlangt

C	76,9 %
H	6,1 „
N	9,8 „ ,

während die Formel $C_{50}H_{47}O_4N_5$, welche man nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_9Br_3O_2 + 11\,NH_2C_6H_5 = C_6H_2(NHC_6H_5)_2(OCH_3).CO.CH.CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad

Nach dem Abdestilliren der Lösung konnte im Destillat Essigsäure kaum nachgewiesen werden, dagegen war es möglich, durch Ausschütteln mit Aether einen kleinen Theil einer Verbindung zu erhalten, welche sich ziemlich leicht in Wasser löste und daraus in kleinen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 85° krystallisirte und daher ohne Zweifel mit der auf S. 206 beschriebenen, bei der Oxydation des Dibromanetholdibromids mit Chromsäure als Nebenprodukt erhaltenen Säure, vielleicht eine Dibromketonsäure $C_{10}H_8Br_2O_4$ (?), identisch war. In den Mangansuperoxydniederschlägen befand sich noch ein erheblicher Theil unoxydirt gebliebenen Ketons, welcher durch Extrahiren mit Aether wiedergewonnen werden konnte.

Ueber weitere Bromderivate des Anethols, insbesondere über die durch Einwirkung von Brom auf die gebromten Ketone resultirenden Verbindungen werden weitere Mittheilungen folgen.

Stuttgart, technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

VII. Abhandlung.

31. Ueber Benzazid und einige Säureazide der Fettreihe[1]);

von

Th. Curtius.

Die Darstellung des Benzazids $C_6H_5CON_3$ ist schon beschrieben worden (XXIIb).[2]) Zur Charakteristik füge ich noch folgendes hinzu. Um die Substanz ganz rein zu erhalten, nimmt man dieselbe am besten mit Aceton auf, trocknet über Chlor-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 50, 285—294. Die römischen Zahlen entsprechen ebensolchen in der Abhandlung I, ebenda S. 275.

[2]) Ber. 23, 3029.

calcium und lässt durch freiwilliges Verdunsten auskrystallisiren. Man gewinnt grosse, farblose Tafeln, welche bei 32° schmelzen.

0,1741 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3662 Grm. CO_2 und 0,0584 Grm. H_2O; entsprechend 0,09986 Grm. C und 0,006488 Grm. H.

0,1249 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 754 Mm. 31,3 Ccm. N; entsprechend 0,03550 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CON_3$:		Gefunden:
C_7	84	57,14 C	57,37 % C
H_5	5	3,40 H	3,73 „ H
N_3	42	28,57 N	28,43 „ N
O	16	10,89 O	10,47 „ O
M	147	100,00	100,00 % .

Bestimmung der Molekulargrösse von $C_6H_5CON_3$ durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes einer Benzollösung.

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Erstarrungspunkt des Benzols	Erstarrungspunkt der Lösung	Beobachtete Depression
I. 0,0754 Grm.	0,304	3,52	3,40	0,12
II. 0,2198 Grm.	1,044	3,52	3,20	0,32
III. 0,6222 Grm.	2,955	3,52	2,60	0,92

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
M	147	160	148	190 .

Benzazid und Wasser.[1])

Benzazid ist in kaltem Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen partiell[2]) unzersetzt flüchtig. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es unter Umlagerung nach der Gleichung: (XXXI)

$$\underset{\text{Benzazid}}{2\,C_6H_5CON_3} + H_2O = CO_2 + 2N_2 + \underset{\text{Carbanilid}}{\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!\!CO}$$

glatt in Kohlensäure, Stickstoff und Carbanilid.

Kocht man reines Benzazid am Rückflusskühler mit viel reinem Wasser, so beginnt alsbald eine regelmässige Gasentwicklung, welche erst nach vielstündigem Kochen vollständig zu Ende geht.

Das entweichende Gas enthält neben Stickstoff reichliche Mengen von Kohlensäure.

[1]) Ber. 27, 778. [2]) Das. 28, 3029.

Nach dem Erkalten der fast farblos bleibenden Flüssigkeit scheidet sich fast die berechnete Menge Carbanilid in prismatischen, langen Krystallen aus. Man reinigt vollends durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Schmelzp. 235°.

Diese Verbindung wurde, da ihre Constitution anfangs nicht erkannt wurde, genauer untersucht.

1. 0,2218 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6002 Grm. CO_2 und 0,1184 Grm. H_2O; entsprechend 0,1637 Grm. C und 0,01315 Grm. H.

0,4490 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 768 Mm. 50 Ccm. N; entsprechend 0,05837 Grm. N.

2. 0,1714 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4626 Grm. CO_2 und 0,0902 Grm. H_2O; entsprechend 0,12616 Grm. C und 0,01004 Grm. H.

0,3320 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 766 Mm. 38 Ccm. N; entsprechend 0,04360 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C_{13}	146	74,27 C	73,80	73,61 % C
H_{12}	12	5,71 H	5,93	5,85 „ H
N_2	28	13,33 N	13,14	13,00 „ N
O	16	6,69 O	7,13	7,54 „ O
M	202	100,00	100,00	100,00 % .

Bestimmung der Molekulargrösse des Carbanilids durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes einer Lösung in Eisessig.

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Erstarrungspunkt des Eisessigs	Erstarrungspunkt der Lösung	Depression
I. 0,2130 Grm.	1,44	2,77	2,45	0,32
II. 0,6618 Grm.	5,25	2,77	2,05	0,72

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
M	202	175,5	194,3.

Carbanilid wird durch kochende Säuren ausserordentlich leicht in die Componenten gespalten. In der Kälte löst es sich in denselben und wird durch Zusatz von Wasser wieder unverändert ausgefällt. Sehr schnell tritt die Spaltung im geschlossenen Rohr bei 120°—130° ein.

Kocht man die Verbindung mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid und dampft wiederholt mit Alkohol ab, so gewinnt man fast die berechnete Menge Acetanilid. Schmelzp. 114°.

0,3010 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,7852 Grm. CO_2 und 0,1802 Grm. H_2O; entsprechend 0,2140 Grm. C und 0,0200 Grm. H.

0,3182 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 756 Mm. 29,5 Ccm. N; entsprechend 0,03323 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5.NHCOCH_3$:		Gefunden:
C_8	96	71,12 C	71,14 % C
H_9	9	6,66 H	6,45 „ H
N	14	10,37 N	10,44 „ N
O	16	11,85 O	11,97 „ O
M	135	100,00	100,00 %.

Carbanilid wurde mit conc. Salzsäure gekocht, bis keine Kohlensäure mehr entwich, und der aus reinem salzsaurem Anilin bestehende Rückstand gewogen.

1,1524 Grm. gaben 1,2036 Grm. $C_6H_5NH_2.HCl$; berechnet 1,1954 Grm.

Destillirt man Carbanilid über Zinkstaub, so geht unter Kohlensäureentwicklung Anilin über, welches als oxalsaures Salz und als Acetanilid charakterisirt wurde.

Di-m-Nitrocarbanilid, $CO\begin{<}{NHC_6H_4NO_2}{NHC_6H_4NO_2}$, entstand durch Behandeln von aus Benzazid gewonnenem Carbanilid mit conc. Salpetersäure. Die kalt gehaltene Lösung wird nach einigem Stehen in viel Wasser gegossen. Ein gelber Niederschlag fällt aus, welcher mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 247°—250°.[1])

1. 0,1050 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2018 Grm. CO_2 und 0,0400 Grm. H_2O; entsprechend 0,05503 Grm. C und 0,0044 Grm. H.

0,2156 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 766 Mm. 35 Ccm. N; entsprechend 0,04017 Grm. N.

2. 0,1517 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2905 Grm. CO_2 uud 0,0571 Grm. H_2O; entsprechend 0,0792 Grm. C und 0,0063 Grm. H.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_5$:		Gefunden: 1.	2.
C_{13}	156	51,65 C	52,32 %	52,20 % C
H_{10}	10	3,33 H	4,19 „	4,10 „ H
N_4	56	18,54 N	18,63 „	— N
O_5	80	26,48 O	24,86 „	— O
M	302	100,00	100,00 %	—.

[1]) Ber. 16, 50. Schmelzp. 233°.

Di-m-Nitrocarbanilid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform oder Benzol. Conc. Schwefelsäure oder Eisessig nehmen die Verbindung in der Kälte unverändert auf; durch Wasser wird dieselbe wieder ausgefällt. In Kalilauge löst sich der Körper schwierig mit rother Farbe.

Durch Erhitzen im Rohre mit conc. Salzsäure wurde fast reines m-Nitranilin erhalten.

Ich habe zum Vergleich mit Benzazid auch Diazobenzolimid sehr lange am Rückflusskühler mit Wasser gekocht. Die Substanz verharzt hierbei zum grössten Theil. Es tritt etwas Stickstoff aus, und im Kühler scheiden sich kleine Mengen von Azobenzol ab. Die Reaction verläuft also auch hier partiell im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_5N_3 = C_6H_5N:NC_6H_5 + 2N_2.$$

Benzhydrazid geht bekanntlich (XIb) beim Erhitzen unter Hydrazinabspaltung in Dibenzoylhydrazin über. Ich habe festgestellt, dass Phenylhydrazin bei anhaltendem Erhitzen keine analoge Reaction zeigt. Stickstoff und Ammoniak werden auch hier abgespalten. Aus den Zersetzungsprodukten konnte aber kein Hydrazobenzol isolirt werden.

Benzazid und Alkohol.

Benzazid löst sich leicht in absolutem Alkohol auf. Die Flüssigkeit beginnt schon bei gelindem Erwärmen Stickstoff zu entwickeln. Unter Umlagerung entsteht nach der Gleichung (XXXIa):

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + C_2H_5OH = \underset{\text{Phenylurethan}}{C_6H_5NHCO_2C_2H_5} + N_2$$

das bekannte Phenyläthylurethan und Stickstoff.

Die Reaction wird durch Kochen beendet, der Alkohol abdestillirt, und der erstarrte, abgepresste Rückstand aus 90 procent. Alkohol umkrystallisirt. Das Produkt wurde in flachen, farblosen Täfelchen erhalten, welche bei 52° schmelzen, leicht löslich in Aether oder Alkohol, unlöslich in Wasser sind und mit Wasserdampf unzersetzt, für sich erhitzt, nahezu unzersetzt destilliren.

1. 0,1137 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2730 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O; entsprechend 0,0744 Grm. C und 0,0076 Grm. H.

0,2406 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,2 Ccm. N bei 18° und 766 Mm.; entsprechend 0,02112 Grm. N.

2. 0,1664 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3994 Grm. CO_2 und 0,1048 Grm. H_2O; entsprechend 0,1090 Grm. C und 0,0115 Grm. H.

0,3589 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 17° und 755 Mm. 25,4 Ccm. N; entsprechend 0,0292 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_9	108	65,45 C	65,5	65,5 % C
H_{11}	11	6,66 H	6,9	6,6 „ H
N	14	8,48 N	8,7	8,1 „ N
O_2	32	19,41 O	18,9	19,8 „ O
M	165	100,00	100,0	100,0 % .

Kocht man Benzazid mit wässrigem Alkohol, so entsteht durch die selbständige Einwirkung des Wassers zum Theil Carbanilid und Kohlensäure. In diesem Falle trennt man das Urethan von dem Harnstoff leicht durch Umkrystallisiren des Gesammtproduktes aus Alkohol, aus welchem Carbanilid sich zuerst ausscheidet.

Durch Erhitzen des erhaltenen Phenylurethans mit conc. Salzsäure auf 120° im Rohre wurden 1 Mol. salzsaures Anilin, Kohlensäure und Alkohol erhalten und auf die übliche Weise identificirt.

Durch Kochen mit conc. Kalilauge zerfiel dasselbe ebenfalls in Anilin, Kohlensäure und Alkohol.

Benzazid und Brom.

Benzazid wird durch Kochen mit ätherischer Jodlösung nicht angegriffen. Brom in Chloroform bewirkt dagegen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + Br_2 = \underset{\text{Bibromcarbanil}}{C_6H_5N:COBr_2} + N_2$$

unter Umlagerung Ueberführung in das schon bekannte Carbanildibromid und Stickstoff. (XXXIc.)

Aequimolekulare Mengen von Benzazid und Brom werden in viel Chloroform gelöst und am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe im Reagensglas nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nicht mehr verpufft. Verdunstet man das Chloroform nach beendeter Reaction in der Kälte, so bleiben, ohne wesentlichen Verlust an Brom, leicht veränderliche Krystalle zurück, welche zweifellos dem Carbanildibromid $C_6H_5N:COBr_2$ angehören. Denn, destillirt man das Chloroform ab, so gehen,

namentlich gegen Ende der Operation reichliche Mengen Brom mit über. Es hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, welche zum grossen Theil zwischen 140°—170° überdestillirt. Durch nochmaliges Fractioniren wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 158°—168° siedete. Dieselbe besass den thränenreizenden Geruch des Carbanils, dessen Siedepunkt bei 166° liegt.[1])

Zur Identificirung mit Carbanil wurde die eine Hälfte des erhaltenen Oeles mit Wasser, die andere mit reinem Anilin behandelt. Im ersteren Falle entstand unter Kohlensäureentwicklung Carbanilid, im letzteren Falle vereinigten sich die Componenten sofort zu einer weissen, festen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls reinen Diphenylharnstoff vom Schmelzp. 235° ergab. Beide Produkte wurden durch Salzsäure in Anilinsalz und Kohlensäure übergeführt.

Diese Einwirkung von Brom auf Benzazid verläuft nicht glatt; denn in dem Rückstande, aus welchem das Carbanil abdestillirt wurde, befanden sich noch höher siedende Körper, welche wahrscheinlich der substituirenden Wirkung des Broms ihre Entstehung verdanken.

Benzazid und Anilin. (XXXVII.)

Kocht man Benzazid mit einer verdünnten ätherischen Anilinlösung, so wirkt das Anilin wie ein Alkali, ohne Umlagerung zu bewirken, auf das Azid ein. Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + 2\,C_6H_5NH_2 = \underset{\text{Benzanilid}}{C_6H_5CO\,.\,NHC_6H_5} + \underset{\substack{\text{Stickstoffwasserstoff-}\\\text{Anilin}}}{N_3H\,.\,NH_2C_6H_5}$$

entsteht glatt Benzanilid und Stickstoffwasserstoff, welcher mit Anilin verbunden bleibt.

Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbliebene Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch das bekannte Benzanilid in Krystallen vom Schmelzp. 161° erhalten wurde. Zur Identificirung wurde dasselbe mit conc. Salzsäure auf 120° im Rohre erhitzt. Erhalten wurden salz-

[1]) Ber. 18, 764.

saures Anilin und Benzoësäure, welche leicht erkannt werden konnten.

Löst man dagegen Benzazid in überschüssigem Anilin auf und erwärmt gelinde, so tritt unter stürmischer Gasentwicklung eine sehr heftige Reaction ein. Der Process geht von selbst zu Ende. Das Gas besteht aus Stickstoff und enthält nur Spuren von Kohlensäure. Ein farbloser Körper scheidet sich aus, welcher durch Aether leicht von dem überschüssigen Anilin befreit wird. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmelzen die farblosen Prismen bei 235°. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure zerfallen sie in Kohlensäure und Anilinsalz. Die Verbindung ist also Diphenylharnstoff, entstanden aus Benzazid und Anilin im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + NH_2C_6H_5 = \underset{\text{Carbanilid.}}{C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5} + N_2.$$

Benzazid und Säurehydrazide. (XL.)

Diese Reaction wird in der XIII. Abhandlung über die Säurehydrazide und Azide ausführlich behandelt werden.[1])

Versuche, welche angestellt wurden, um Benzazid zu reduciren. (XXV—XXVII.)

Die erwartete Ueberführung von Benzazid $C_6H_5CON_3$ in Benzoyltriimid $C_6H_5CON_3H_2$, resp. von Stickstoffwasserstoff N_3H in Triimid N_3H_3, gelang bis jetzt nicht. Die Versuche werden indessen noch weiter fortgesetzt.

I. Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung.

Benzazid wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Natriumamalgam versetzt. Mit der Veränderung des Amalgams verschwindet allmählig der charakteristische Geruch des Stickstoffbenzoyls und macht dem des Benzoësäureesters Platz. Stickstoffnatrium scheidet sich als farbloses Pulver, bei langsam verdunstender alkoholischer Lösung in feinen, weissen Nädelchen aus. Der Process vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + C_2H_5ONa = \underset{\text{Benzoëester.}}{C_6H_5CO_2C_2H_5} + NaN_3.$$

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 50, 292—294.

II. Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium.

Benzazid wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in der Kälte eingeleitet. Die Lösung schied nach einigem Stehen neben Schwefel eine farblose, krystallinische Verbindung aus, welche leicht als Benzamid charakterisirt werden konnte.

0,1335 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3465 Grm. CO_2 und 0,0795 Grm. H_2O; entsprechend 0,1190 Grm. C und 0,008833 Grm. H.

0,2350 Grm. gaben bei 13° und 762 Mm. 23,2 Ccm. N; entsprechend 0,02750 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CONH_2$:		Gefunden:
C_7	84	69,43 C	69,78 % C
H_7	7	5,78 H	6,62 „ H
N	14	11,57 N	11,69 „ N

Das Filtrat enthielt nach dem Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mittelst eines Luftstroms reichliche Mengen von Stickstoffammonium, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann.

Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + (NH_4)_2S = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5CONH_2} + H_2S + (NH_4)N_3.$$

III. Reduction mit Zinkstaub und Eisessig.

Benzazid wurde in Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Zinkstaub versetzt. Anfangs trat geringe Gasentwicklung ein, später blieb der Zinkstaub ungelöst am Boden des Gefässes liegen. Nach mehrstündigem Stehen war der Geruch nach Benzazid vollkommen verschwunden. Als einziges Reactionsprodukt konnte Benzamid isolirt werden, welches durch seine Eigenschaften und seinen Schmelzpunkt identificirt wurde.

Ein reducirender Körper (Hydrazin?) konnte bei keiner dieser Reductionen nachgewiesen werden.

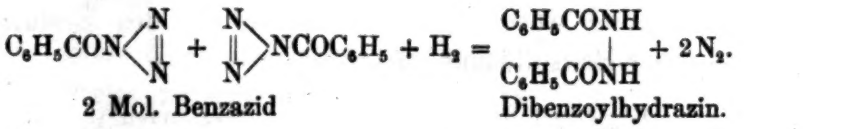
IV. Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge.

Benzazid wurde mit sehr conc. Natronlauge und der berechneten Menge Zinkstaub versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das Benzazid war vollständig zersetzt worden und

der Hauptsache nach Stickstoffnatrium und benzoësaures Natrium entstanden. Daneben konnten geringe Mengen Benzamid nachgewiesen werden. Beim sehr energischen Erhitzen des Azids mit Natronlauge unter Zusatz von überschüssigem Zinkstaub wurde dasselbe Resultat erhalten. Bildung von Diphenylharnstoff oder von Dibenzoylhydrazin konnte auch in Spuren nicht bemerkt werden.

V. Reducirt man dagegen Benzazid mit Zinkstaub und sehr verdünnter Natronlauge, so verläuft die Reaction partiell in einem ganz anderen Sinne. Bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit beobachtet man Entwicklung von Stickstoff. Es entsteht Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5CONHNHCOC_6H_5$, welches, vermöge seiner geringen Löslichkeit in Wasser, leicht isolirt und gereinigt werden kann.

Die Reaction vollzieht sich im Sinne der Gleichung: (XXVIII.)



2 Mol. Benzazid — Dibenzoylhydrazin.

Durch die Einwirkung der Natronlauge wird etwas Dibenzoylhydrazin abgespalten, sodass die Lauge Spuren von Hydrazin enthält, welches man durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalazin nachweisen kann.

Zu der Zeit, als die zuletzt beschriebenen Versuche: Benzazid mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub zu reduciren angestellt wurden, war die Zersetzung des Körpers durch Wasser in Carbanilid und Kohlensäure noch unbekannt. Das erhaltene Dibenzoylhydrazin wurde damals nicht näher untersucht. Manche physikalische Eigenschaften des Carbanilids und des Dibenzoylhydrazins sind einander sehr ähnlich. Carbanilid Schmelzp. 235°. Dibenzoylhydrazin Schmelzp. 233°. Da bei dem Versuche IV, in conc. alkalischer Lösung, welcher neuerdings angestellt wurde, kein Dibenzoylhydrazin erhalten werden konnte, ist es nicht unwahrscheinlich, dass der als Dibenzoylhydrazin beim Versuche V beobachtete Körper Carbanilid war, entstanden durch die Einwirkung des Wassers auf

Benzazid. Dagegen spricht allerdings das Auftreten von Hydrazin beim Versuche IV, dessen Gegenwart indessen auch auf die Anwendung von nicht ganz reinem Benzazid zurückgeführt werden kann. Dem entsprechend wäre der bezügliche Abschnitt[1]) zu corrigiren.

Weitere Versuche Benzazid zu reduciren wurden mit Zink und Schwefelsäure, mit Eisenvitriol, Zinkfeile oder Aluminiumfeile in Alkalilaugen ohne wesentlichen Erfolg ausgeführt.

Versuche, welche angestellt wurden, um Diazobenzolimid $C_6H_5 . N_3$ zu reduciren.

Auf Grund der Entstehung von Dibenzoylhydrazin bei der Reduction von Benzazid mit Zinkstaub und Natronlauge (s. oben Versuch V) wurden einige Versuche mit Diazobenzolimid und reducirenden Mitteln ausgeführt. (XXIX.)

Die Molekulargrösse von reinem, im Vacuum fractionirtem Diazobenzolimid wurde durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes einer Benzollösung ermittelt.

Berechnet für $C_6H_5N_3$:	Gefunden[2]):	
M = 119	M = 130	138.

0,1740 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 764 Mm. 52 Ccm. N; entsprechend 0,06095 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5N_3$:		Gefunden:
N_3	42	35,33 N	35,03 % N.

Diazobenzolimid liefert bei der Reduction in saurer Lösung bekanntlich Anilin und Stickstoff, resp. Ammoniak.

Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung habe ich ebenfalls Anilin und Stickstoff erhalten. Lässt man dagegen auf eine alkoholische Lösung von Diazobenzolimid 4procent. Natriumamalgam einwirken, so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser bei längerem Stehen nicht unbeträchtliche Mengen eines rothen, erstarrenden Oeles, welches beim

---

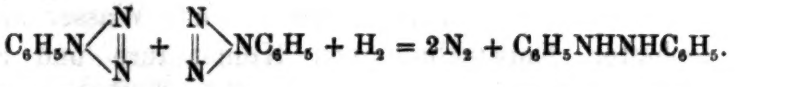
[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 288.

[2]) Leider waren die näheren experimentellen Daten zu diesen Versuchen nicht wieder aufzufinden.

Destilliren Azobenzol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften liefert.

Versetzt man reines, mit 4 procent. Natriumamalgam in Alkohol reducirtes Diazobenzolimid sofort nach Beendigung der Reaction mit Wasser und säuert mit Schwefelsäure an, so fallen gelbliche Flocken von Hydrazobenzol vom Schmelzp. 131° aus. Dieselben wurden abfiltrirt und zur Charakterisirung der Verbindung in Benzidinsulfat, resp. Benzidin übergeführt.

Diese Reactionen verlaufen sehr wenig glatt im Sinne der Gleichung:



$$C_6H_5N\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}} + \overset{N}{\underset{N}{\|}} \rangle NC_6H_5 + H_2 = 2N_2 + C_6H_5NHNHC_6H_5.$$

2 Mol. Diazobenzolimid — Hydrazobenzol.

Das entstehende Hydrazobenzol erleidet natürlich in der alkoholischen Natronlauge sehr leicht Veränderung zu Azobenzol.

Ueber einige Säureazide der Fettreihe.

Die fetten Säureazide sind gegenüber den aromatischen viel schwieriger darzustellen und gefährlicher zu handhaben. Bei unvorsichtigem Arbeiten wird man meist nur ihre Zersetzungsprodukte erhalten. Sie sind viel explosiver, als die aromatischen Azide.

Succinazid, $\begin{matrix} CH_2CON_3 \\ | \\ CH_2CON_3 \end{matrix}$.

Zur Darstellung von Succinazid verfährt man nach der bereits beim Carbazid[1]) mit Erfolg angewandten Methode. In die conc., wässrige Lösung des salzsauren Succinylhydrazids[2]), welche mit dem gleichen Volumen Aether überschichtet ist, trägt man unter Eiskühlung langsam 2 Mol. Natriumnitrit ein. Es scheidet sich bald ein farbloses Oel aus, welches durch Umschütteln in den Aether gebracht wird. Nach Beendigung der Reaction giesst man den Aether ab, schüttelt noch einmal

---

[1]) Vergl. K. Heidenreich, „Ueber die Hydrazide der Kohlensäure." Dissert. Kiel 1894.

[2]) Dies. Journ. [2] 51, 190.

mit frischem Aether aus und lässt die mit etwas Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösungen im Vacuum verdunsten. Succinazid bleibt zurück und krystallisirt in langen, gut ausgebildeten Prismen. Dieselben sind nur wenig flüchtig, beim Erhitzen explodiren sie mit scharfem Knall.

Succinazid ist leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether und unlöslich in Wasser. Bei der Darstellung grösserer Mengen muss man deshalb viel Aether anwenden, denn das als Oel vom Aether leicht aufgenommene Azid krystallisirt schon während des Arbeitens wieder aus. Unter Wasser schmilzt es bei etwa 30°, beim Kochen mit Wasser wird es unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff zersetzt, indem sehr wahrscheinlich Aethylenharnstoff $\begin{matrix}CH_2.NH\\|\\CH_2.NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ gebildet wird. Beim Kochen mit Alkohol entsteht das bereits von Fischer und Koch dargestellte[1]) Aethylendiurethan $\begin{matrix}CH_2.NH.CO_2C_2H_5\\|\\CH_2.NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$, dessen Schmelzp. bei 110° gefunden wurde. Dasselbe blieb beim Verdunsten der alkoholischen Lösung zurück und wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die von den Darstellern angewandte Reinigung durch Destilliren im Vacuum konnte wegen zu geringer Mengen Material nicht ausgeführt werden; deshalb fielen wohl die Zahlen für Stickstoff bei der Analyse etwas zu hoch aus.

1. 0,1308 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 Ccm. N bei 14° und 749 Mm.; entsprechend 0,01878 Grm. N.

2. 0,1177 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 Ccm. N bei 14,5° und 747 Mm.; entsprechend 0,01707 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_4$:		Gefunden:	
			1.	2.
N_2	28	13,72 N	14,36 N	14,50 N.

Um zweifellos nachzuweisen, dass wirklich Aethylendiurethan vorlag, wurde das erhaltene Produkt mit conc. Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt; hierbei musste sich Aethylendiurethan in Kohlensäure, Alkohol und Aethylendiamin zerlegen.

---

[1]) Ann. Chem. 232, 227.

Thatsächlich konnte letzteres aus der Reactionsmasse leicht als schwer lösliches Platindoppelsalz isolirt werden.

0,1513 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0626 Grm. Pt.

0,1976 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0397 Grm. CO_2 und 0,0420 Grm. H_2O; entsprechend 0,01082 Grm. C und 0,00456 Grm. H.

	Berechnet für $C_2H_{10}N_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	194,5	41,49 Pt	41,38 % Pt
C_2	24	5,11 C	5,47 „ C
H_{10}	10	2,12 H	2,31 „ H.

Oxazid, $\begin{matrix}CON_3\\|\\CON_3\end{matrix}$.

Alle Versuche, Oxalhydrazid[1]) in Oxazid überzuführen, gaben keine positiven Resultate. Bekanntlich existirt auch das Chlorid $\begin{matrix}COCl\\|\\COCl\end{matrix}$ nicht. Es wurde in derselben Weise wie bei der Gewinnung des Succinazids verfahren.

Gleich beim Beginne der Operation schied sich unter lebhafter Gasentwicklung ein fester, weisser Körper ab[2]), welcher sehr wahrscheinlich als Hydrazioxalyl $\begin{matrix}CO.NH.NH.CO\\|\\CO.NH.NH.CO\end{matrix}$ aufgefasst werden muss.

Unter den entwickelten Gasen befinden sich grosse Mengen Stickstoffwasserstoff; ebenso lassen sich aus der rückständigen Lösung bedeutende Mengen Stickstoffwasserstoff abdestilliren. In dem Destillationsrückstande kann Oxalsäure nachgewiesen werden. Danach darf man annehmen, dass sich anfangs zwar Oxalazid bildet, dasselbe sich aber mit unverändertem Hydrazid etwa in folgender Weise umsetzt:

$$\begin{matrix}CO.N_3\\|\\CO.N_3\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N.NH.CO\\|\\H_2N.NH.CO\end{matrix} = \begin{matrix}CO.NH.NH.CO\\|\\CO.NH.NH.CO\end{matrix} + 2N_3H,$$

Oxazid — Oxalhydrazid — Hydrazioxalyl — Stickstoffwasserstoff

während ein anderer Theil durch Wasser verseift wird:

$$\begin{matrix}CO.N_3\\|\\CO.N_3\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2N_3H.$$

Oxazid — Oxalsäure.

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 194. [2]) Das. S. 195.

Hydrazioxalyl, $\begin{matrix} CO.NH.NH.CO \\ | \quad\quad | \\ CO.NH.NH.CO \end{matrix}$.

Hydrazioxalyl ist unlöslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von heisser, conc. Schwefelsäure und lässt sich daher nicht umkrystallisiren. Ein Produkt mit den gleichen Eigenschaften wurde durch mehrstündiges Erhitzen von salzsaurem Oxalhydrazid auf 150° erhalten; als Nebenprodukt entstand in diesem Falle Chlorammonium. Die Analysen lieferten zu niedrige Zahlen für Stickstoff.

Das erhaltene Hydrazioxalyl wurde durch Salzsäure bei 150° im Rohre gespalten. Dabei entstand salzsaures Hydrazin (90% der Theorie, als Benzalazin gewogen). Oxalsäure konnte jedoch nicht mehr nachgewiesen werden.

Versuche, Hydrazioxalyl zu oxydiren, blieben ergebnisslos. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde die Substanz zum Theil vollständig zerstört, während ein anderer Theil unverändert blieb. Dasselbe Resultat hatten die Versuche, diese Verbindung in Schwefelsäure gelöst mit Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu oxydiren. Conc. rauchende Salpetersäure allein greift Hydrazioxalyl auch beim Kochen nicht an.

Malonazid, $CH_2 \begin{matrix} CO.N_3 \\ CO.N_3 \end{matrix}$.

Die Diazotirung von Malonhydrazid[1]) wurde nach dem oben angegebenen Verfahren vollzogen. Beim Eintragen des Natriumnitrits war eine Gasentwicklung nicht zu vermeiden; es entstanden bedeutende Mengen Stickstoffwasserstoff, doch ging daneben die Bildung des Azids in normaler Weise vor sich. Das mit Aether aufgenommene Azid krystallisirt jedoch nach dem Verdunsten des Aethers nicht, sondern bleibt als sehr explosives Oel zurück, welches sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Gasentwicklung zersetzt. Die wässrige Lösung färbt sich während des Behandelns mit Natriumnitrit tief roth und hinterlässt nach dem Verdunsten eine roth gefärbte Salzmasse, aus welcher sich der Farbstoff nicht durch Alkohol extrahiren lässt.

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 187.

Um Malonazid in das entsprechende Urethan überzuführen, wurde die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt und eingedampft, hierbei blieb ein gelbliches, nicht erstarrendes und nicht explosives Oel zurück. Dasselbe war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Da das ölige Produkt, Methylendiurethan $CH_2(NH.CO_2.C_2H_5)_2$, nicht analysirt werden konnte, wurde es mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 150° erhitzt. Unter diesen Umständen musste sich Methylendiurethan in Formaldehyd, Ammoniak, Kohlensäure und Alkohol zerlegen:

$$CH_2(NH.CO_2C_2H_5)_2 + 2H_2O = CH_2(NH_2)_2 + 2CO_2 + 2C_2H_5OH + H_2O =$$

Methylendiurethan — hyp. Methylendiamin

$$HCHO + 2NH_3 + 2CO_2 + 2C_2H_5OH,$$

von denen ersterer sich zu Ameisensäure oxydiren musste. Thatsächlich konnte in dem Reactionsprodukt Ameisensäure schon am Geruch erkannt werden. Sie wurde mit Wasserdampf abgetrieben und durch ihre Reactionen identificirt. Das Auftreten der Ameisensäure beweist also die Entstehung des Formaldehyds, des Methylendiurethans und des Malonazids.

Glycolazid, $CH_2(OH)CO.N_3$.

Mit überschüssiger Salzsäure dargestelltes salzsaures Glycolhydrazid[1]), $CH_2(OH)CONHNH_2, 2HCl$, wurde nach eintägigem Stehen im Exsiccator analysirt; die Analyse zeigte, dass die Verbindung nur ein Mol. Salzsäure enthielt.[2])

0,2899 Grm. gaben, in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,3346 Grm. AgCl; entsprechend 0,08278 Grm. Cl.

	Berechnet für				Gefunden:
	$C_2H_6N_2O_2.HCl$:		$C_2H_6N_2O_2.2HCl$:		
Cl	35,5	28,06 Cl	Cl_2 71	43,85 Cl	28,55 Cl.

Salzsaures Glycolhydrazid lässt sich nach dem oben gegebenen Verfahren sehr gut diazotiren. Bildung von Stickstoff-

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 365. [2]) Das. S. 367; 50, 279.

wasserstoff konnte im Verlaufe der Reaction nicht wahrgenommen werden. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt Glycolazid in schön ausgebildeten Doppelpyramiden zurück. Dieselben verpuffen schwach beim Erhitzen. Im Vacuum verdunstet das Azid sehr schnell vollständig; es besitzt einen stechenden Geruch, der nur wenig an Stickstoffwasserstoff erinnert. Die Stickstoffbestimmung ergab in Folge der Flüchtigkeit dieser Verbindung zu niedrige Zahlen:

0,1493 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 50,7 Ccm. N bei 14,0° und 770 Mm.; entsprechend 0,06045 Grm. N.

	Berechnet für $C_2H_3N_3O_2$:		Gefunden:
N_3	42	41,56 N	40,49 N.

Glycolazid zersetzt sich durch Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure; auch beim Kochen mit Alkohol tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt eine weise Substanz zurück, welche sich leicht in Alkohol, schwierig in Wasser löst, und offenbar das noch nicht bekannte Urethan, $CH_2(OH)NHCO_2C_2H_5$, repräsentirt. Dasselbe schmilzt bei 189°.

Bei den beschriebenen Untersuchungen hatte ich mich der zeitweiligen Unterstützung meiner früheren Assistenten Dr. L. Pflug, Dr. R. Radenhausen und Dr. K. Heidenreich zu erfreuen. Ich danke denselben auch an dieser Stelle herzlich für ihre erfolgreichen Bemühungen. Die ebenso schwierig wie gefahrvoll auszuführende Untersuchung über die fetten Azide verdanke ich dem ausgezeichneten Geschicke des Herrn Dr. Heidenreich.

Kiel, im December 1894.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

VIII. Abhandlung.

32. Ueber Azide substituirter Benzoësäuren;

von

A. Struve[1]) und **R. Radenhausen.**

Wir haben gefunden, dass die Säureester des Stickstoffwasserstoffs, ausser durch die bekannte Einwirkung von Essigsäure und Natriumnitrit auf primäre Säurehydrazide (XXIIa)[2]), auch durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf diese Hydrazide dargestellt werden können. (XXIII.)[3])

Der Process vollzieht sich im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$C_6H_4(NO_2)CONHNH_2 + C_6H_5N_2SO_4H = C_6H_4(NO_2)CON_3 +$$
Nitrobenzhydrazid Diazobenzolsulfat Nitrobenzazid

$$C_6H_5NH_2 . H_2SO_4.$$
Anilinsulfat.

Neben dem Benzazid entsteht also Anilinsulfat.[4]) Diese Methode ist namentlich für die Darstellung der Amidobenzazide von Wichtigkeit, da bei der Anwendung von Natriumnitrit und Essigsäure in den Amidobenzhydraziden gleichzeitig die Amidogruppe mit in Reaction tritt.

Die substituirten Benzazide sind in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösliche Verbindungen, von theilweise sehr stechendem Geruch. Beim Erhitzen verpuffen sie mehr oder weniger heftig, bei Temperaturen jedoch erst, die beträchtlich höher als ihre Schmelzpunkte liegen.

Beim Kochen mit Natronlauge zerfallen sie ganz analog dem Benzazid in Stickstoffnatrium und die betreffenden substituirten Benzoësäuren.

---

[1]) Vergl. A. Struve, Substituirte Säureester des Azoimides. Dissert. Kiel 1893. Druck bei Schmidt u. Klaunig.

[2]) Vergl. Abhandl. VII.

[3]) Ueber die Darstellung der Säureazide durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf die Säurehydrazide, siehe dies. Journ. [2] 50, 258.

[4]) Ueber den Mechanismus dieser Reaction vergl. dies. Journ. [2] 50, 286 u. Ber. 26, 1263.

Durch Kochen mit Wasser liefern sie im Sinne der Gleichung, z. B. (XXXI):

$$2\,C_6H_4(NO_2)CON_3 + H_2O = 2N_2 + \begin{matrix} C_6H_4(NO_2)NH \\ C_6H_4(NO_2)NH \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2,$$

Nitrobenzazid — Di-Nitrophenylharnstoff

Stickstoff, Kohlensäure und den betreffenden substituirten Harnstoff. Durch Kochen mit Alkohol gehen sie unter Stickstoffentwicklung in Urethane über, z. B. (XXXIa):

$$C_6H_4(NO_2)CON_3 + C_2H_5OH = C_6H_4(NO_2)NHCO_2C_2H_5 + N_2.$$

Nitrobenzazid — Nitrophenylurethan.

m-Nitrobenzazid, $C_6H_4(NO_2)CON_3$.

Man löst m-Nitrobenzhydrazid, $C_6H_4(NO_2)CONHNH_2$[1]), in sehr verdünnter Salpetersäure und fügt eine wässrige Lösung von Natriumnitrit in berechneter Menge hinzu. Es scheidet sich sofort m-Nitrobenzazid aus, das man zur Reinigung in wenig Alkohol löst und mit Wasser ausfällt. Weisse Blättchen vom Schmelzp. 68°. Verpufft beim Erhitzen. m-Nitrobenzazid ist in Wasser nicht, in Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig leicht löslich.

0,1606 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2577 Grm. CO_2 und 0,0326 Grm. H_2O; entsprechend 0,070282 Grm. C und 0,003622 Grm. H.

0,1242 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 30,2 Ccm. N bei 767,5 Mm. und 10°; entsprechend 0,0365287 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CON_3$:			Gefunden:
C_7	84	43,75 C	43,76 % C
H_4	4	2,08 H	2,26 „ H
N_4	56	29,17 N	29,41 „ N
O_3	48	25,00 O	24,57 „ O
M	192	100,00	100,00 %.

Derselbe Körper wurde erhalten durch Einwirkung von Diazobenzolsulfat auf m-Nitrobenzhydrazid; als Nebenprodukt entsteht im Wesentlichen Anilinsulfat. Zu der wässrigen Lösung von m-Nitrobenzhydrazid wurde die berechnete Menge Diazobenzolsulfat zugesetzt. Erst auf Zusatz von essigsaurem Natron tritt Trübung der Flüssigkeit ein. Nach mehrstündigem

[1]) Vergl. Hydrazide und Azide organischer Säuren. Abhandlung III.

Stehenlassen wurden die gebildeten weissen Flocken vom Filtrate getrennt. Nebenbei tritt ein schwacher Geruch nach Diazobenzolimid auf.

0,1695 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2698 Grm. CO_2 und 0,0356 Grm. H_2O; entsprechend 0,07358 Grm. C und 0,003956 Grm. H.

0,1306 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 32,6 Ccm. N bei 735 Mm. und 8°; entsprechend 0,0387 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CON_3$:			Gefunden:
C_7	84	43,75 C	43,41 % C
H_4	4	2,08 H	2,33 „ H
N_4	56	29,17 N	29,15 „ N
O_3	48	25,00 O	25,11 „ O
M	192	100,00	100,00 %.

Di-m-Nitrocarbanilid, $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)NH \\ C_6H_4(NO_2)NH \end{matrix}\!\!>\!CO.$

m-Nitrobenzazid wird eine Stunde lang mit viel Wasser gekocht. Das Dinitrocarbanilid scheidet sich unlöslich aus. Die Masse wird heiss abgesaugt und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 234°.[1])

1. 0,2283 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4335 Grm. CO_2 und 0,0674 Grm. H_2O; entsprechend 0,1173 Grm. C und 0,0075 Grm. H.

0,2553 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 40,7 Ccm. N bei 16° und 751 Mm.; entsprechend 0,0468 Grm. N.

2. 0,1511 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2844 Grm. CO_2 und 0,0492 Grm. H_2O; entsprechend 0,077564 Grm. C und 0,005467 Grm. H.

0,1508 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,8 Ccm. N bei 8° und 764 Mm.; entsprechend 0,027688 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_5$:		Gefunden: 1.	2.
C_{13}	156	51,56 C	51,33 C	51,37 % C
H_{10}	10	3,41 H	3,62 H	3,28 „ H
N_4	56	18,54 N	18,36 N	18,36 „ N
O_5	80	26,49 O	26,69 O	26,99 „ O
M	302	100,00	100,00	100,00 %.

Durch Erhitzen im Rohr mit conc. Salzsäure auf 130° zerfällt Di-m-Nitrocarbanilid unter Wasseraufnahme glatt in 2 Mol. m-Nitroanilin und Kohlensäure:

$$\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)NH \\ C_6H_4(NO_2)NH \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O = 2\,C_6H_4(NO_2)NH_2 + CO_2.$$

Di-m-Nitrocarbanilid — m-Nitranilin.

[1]) Ber. 16, 50 u. dies. Journ. [2] 52, 213.

Das m-Nitranilin wurde mit Ammoniak abgeschieden. Schmelzp. 109°.

Kocht man Di-m-Nitrocarbanilid längere Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und dampft schliesslich mehrmals mit Alkohol ein, so erhält man glatt m-Nitroacetanilid und Kohlensäure.

$$\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)NH \\ C_6H_4(NO_2)NH \end{matrix}\!\!>\!CO + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O = 2\,C_6H_4(NO_2)NH\,.\,COCH_3 + CO_2.$$

Di-m-Nitrocarbanilid — m-Nitracetanilid.

Das Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 142°. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wurde daraus m-Nitranilin dargestellt.

Analyse des m-Nitracetanilids.

0,1894 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3717 Grm. CO_2 und 0,0768 Grm. H_2O; entsprechend 0,1013 Grm. C und 0,0085 Grm. H.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_3$:			Gefunden:
C_8	96	53,3 C	53,5 % C
H_8	8	4,4 H	4,5 „ H.

Tetranitrocarbanilid, $\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2NH \\ C_6H_3(NO_2)_2NH \end{matrix}\!\!>\!CO,$

entsteht durch Behandeln von Di-m-Nitrocarbanilid mit warmer, concentrirter Salpetersäure. Man scheidet die Tetranitroverbindung durch Eingiessen in Wasser aus. Dieses Tetranitrocarbanilid krystallisirt in gelben Nädelchen.

0,1611 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2289 Grm. CO_2 und 0,0359 Grm. H_2O; entsprechend 0,0634 Grm. C und 0,0039 Grm. H.

0,2198 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 40 Ccm. N bei 18° und 766 Mm.; entsprechend 0,0465 Grm. N.

Berechnet für $C_{13}H_8N_6O_5$:			Gefunden:
C_{13}	156	39,6 C	39,1 % C
H_8	8	2,0 H	2,4 „ H
N_6	84	21,4 N	21,1 „ N
O_5	80	37,0 O	37,4 „ O
M	328	100,0	100,0 %.

m-Nitrophenyläthylurethan, $C_6H_4(NO_2)NHCO_2C_2H_5$.

m-Nitrobenzazid wird so lange mit viel absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Man destillirt den Alkohol ab und krystallisirt den

gelben Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 56°, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast unlöslich sind.

0,1215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2282 Grm. CO_2 und 0,0554 Grm. H_2O; entsprechend 0,0622 Grm. C und 0,0061 Grm. H.

0,2949 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36 Ccm. N bei 16° und 771 Mm.; entsprechend 0,0426 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$:			Gefunden:
C_9	108	51,42 C	51,22 % C
H_{10}	10	4,76 H	5,02 „ H
N_2	28	14,28 N	14,46 „ N
O_4	64	29,54 O	29,30 „ O
M	210	100,00	100,00 %.

m-Nitrophenyläthylurethan zerfällt mit conc. Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt, oder durch Kochen mit conc. Kalilauge nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)NHCO_2C_2H_5 + H_2O = C_6H_4(NO_2)NH_2 + CO_2 + C_2H_5OH$$

Nitrophenylurethan — Nitranilin

in Kohlensäure, Alkohol und m-Nitranilin. Schmelzp. 109°.

o-Nitrobenzazid, $C_6H_4(NO_2)CON_3$.

o-Nitrobenzhydrazid, welches leicht in Wasser löslich ist, wird mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt unter guter Eiskühlung. Ein weisses Oel trübt sofort die Flüssigkeit. Dasselbe erstarrt bei etwa 4°.

Auch Diazobenzolsulfat reagirt mit o-Nitrobenzhydrazid unter Bildung des entsprechenden Azids. Bringt man die gut gekühlten Lösungen zu einander, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Oel aus. Man kann durch Hineinwerfen von Eisstücken dasselbe zum Erstarren bringen, oder auch die Flüssigkeit mit Aether ausziehen und die ätherische Lösung verdunsten lassen.

o-Nitrobenzazid krystallisirt aus Aether in gelben Prismen, welche bei 36° schmelzen. Dieselben sind in Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Ligroïn schwerer löslich.

1. (Dargestellt mit Natriumnitrit.)

0,1295 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2090 Grm. CO_2 und 0,0310 Grm. H_2O; entsprechend 0,0570 Grm. C und 0,00344 Grm. H.

0,1386 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 32,6 Ccm. N bei 752 Mm. und 2°; entsprechend 0,039955 Grm. N.

2. (Dargestellt mit Diazobenzolsulfat.)

0,1164 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,3 Ccm. N bei 761 Mm. und 14°; entsprechend 0,033343 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CON_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_7	84	43,75 C	44,01 % C	—
H_4	4	2,08 H	2,66 „ H	—
N_4	56	29,17 N	28,83 „ N	28,64 % N
O_3	48	25,00 O	24,50 „ O	—
M	192	100,00	100,00 %	—.

p-Nitrobenzazid, $C_6H_4(NO_2)CON_3$.

p-Nitrobenzazid entsteht nach der Darstellungsweise für m-Nitrobenzazid aus p-Nitrobenzhydrazid, indem man zu der wässrigen Lösung desselben, die mit etwas Salpetersäure versetzt wird, um das Hydrazin leichter in Lösung zu erhalten, entweder die entsprechende Menge Natriumnitrit, oder eine Diazobenzolsulfat-Lösung hinzufügt. In ersterem Falle scheidet sich sofort, in letzterem sehr allmählich p-Nitrobenzazid als weisse, krystallinische Masse aus. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. p-Nitrobenzazid krystallisirt in farblosen Blättern, welche bei 69° schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Metaverbindung.

1. (Dargestellt mit Natriumnitrit.)

0,1451 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2321 Grm. CO_2 und 0,0320 Grm. H_2O; entsprechend 0,0633 Grm. C und 0,003556 Grm. H.

0,1399 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,4 Ccm. N bei 760,5 Mm. und 19°; entsprechend 0,0407224 Grm. N.

2. (Dargestellt mit Diazobenzolsulfat.)

0,1520 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2458 Grm. CO_2 und 0,0316 Grm. H_2O; entsprechend 0,06704 Grm. C und 0,003511 Grm. H.

0,1356 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,9 Ccm. N bei 747,5 Mm. und 14°; entsprechend 0,03922 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CON_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_7	84	43,75 C	43,62 C	44,10 % C
H_4	4	2,08 H	2,45 H	2,31 „ H
N_4	56	29,17 N	29,11 N	28,92 „ N
O_3	48	25,00 O	24,82 O	24,67 „ O
	192	100,00	100,00	100,0 %.

Di-p-Nitrocarbanilid, $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)NH \\ C_6H_4(NO_2)NH \end{matrix}\!\!>\!CO.$

Wird gerade so wie die Metaverbindung erhalten und aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt. Citronengelbe, verfilzte Nädelchen von einem Schmelzp. über 260°, welche in Wasser unlöslich sind.

0,1106 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2077 Grm. CO_2; entsprechend 0,0564 Grm. C.

0,1227 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,8 Ccm. N bei 13° und 760 Mm.; entsprechend 0,0222 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_5$:		Gefunden:
C_{13}	156	51,66 C	51,00 % C
N_4	56	18,36 N	18,10 „ N.

Aus der Verbindung wurde, wie beim Di-m-Nitrocarbanilid, durch anhaltendes Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 130° p-Nitranilin dargestellt. Gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 147°. Die Spaltung dieses Harnstoffs durch Salzsäure geht schwieriger vor sich, wie die der m-Verbindung.

Durch Kochen von Di-p-Nitrocarbanilid mit Essigsäureanhydrid wurde p-Nitracetanilid vom Schmelzp. 207° erhalten.

In kalter conc. Salpetersäure ist Di-p-Nitrocarbanilid unlöslich.

p-Nitrophenyläthylurethan, $C_6H_4(NO_2)NHCO_2C_2H_5$.

Wurde wie die m-Verbindung gewonnen und bildete aus Alkohol umkrystallisirt feine, gelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 129°. Der Körper ist identisch mit der aus p-Nitranilin und Chlorkohlenester dargestellten Verbindung.[1])

0,1209 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2274 Grm. CO_2 und 0,0566 Grm. H_2O; entsprechend 0,0620 Grm. C und 0,0062 Grm. H.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$:		Gefunden:
C_9	108	51,42 C	51,29 % C
H_{10}	10	4,76 H	5,12 „ H.

p-Nitrophenylurethan gab mit conc. Salzsäure im Rohr erhitzt und durch Kochen mit conc. Natronlauge p-Nitranilin.

---

[1]) Ber. 17, 2625.

o-Brombenzhydrazid, $C_6H_4BrCONHNH_2$.[1])

4,3 Grm. o-Brombenzoëester wurden mit 1,5 Grm. Hydrazinhydrat einige Zeit gekocht und durch Fällen mit Wasser das Hydrazid abgeschieden. Die abgesaugte und getrocknete Substanz wurde aus Benzol umkrystallisirt.

0,1239 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,6 Ccm. N bei 20° und 762 Mm.; entsprechend 0,016749 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4BrCO.NHNH_2$:		Gefunden:
N_2	28	13,0 N	13,51 % N.

o-Brombenzhydrazid ist wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und heissem Benzol. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 153°.

m-Oxybenzhydrazid, $C_6H_4(OH)CONHNH_2$.

Dasselbe wurde nach der bekannten Methode aus m-Oxybenzoësäureäthylester und Hydrazinhydrat gewonnen. Man kocht diesen Ester, der schon bei 72° schmilzt, mit $1^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat am Rückflusskühler. Nach mehrstündigem Erhitzen erstarrt eine herausgenommene Probe, mit einem Glasstabe gerieben, zu weissen Krystallen. Man lässt erkalten, presst ab und krystallisirt aus möglichst wenig Alkohol um. Schmelzp. 150°. m-Oxybenzhydrazid zeigt ähnliche Eigenschaften wie Benzhydrazid. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol.

0,1698 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3441 Grm. CO_2 und 0,0832 Grm. H_2O; entsprechend 0,09385 Grm. C und 0,00924 Grm. H.

0,1316 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,6 Ccm. N bei 20° und 758 Mm.; entsprechend 0,024624 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4(OH)CONHNH_2$:			Gefunden:
C_7	84	55,26 C	55,27 % C
H_8	8	5,26 H	5,44 „ H
N_2	28	18,42 N	18,71 „ N
O_2	32	21,06 O	20,58 „ O
M	152	100,00	100,0 %.

[1]) Das entsprechende Azid ist noch nicht untersucht worden.

Benzal-m-Oxybenzoylhydrazin, $C_6H_4(OH)CONHN:HCC_6H_5$.

Wird erhalten durch Schütteln der wässrigen Lösung von m-Oxybenzhydrazid mit Benzaldehyd. Zur Reinigung wird die feinpulvrige, weisse, krystallinische Masse in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Schmelzp. 205°.

0,1123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2896 Grm. CO_2 und 0,0550 Grm. H_2O; entsprechend 0,07898 Grm. C und 0,00611 Grm. H.

0,1639 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,7 Ccm. N bei 13° und 755 Mm.; entsprechend 0,019606 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4(OH)CONHN:CHC_6H_5$:			Gefunden:
C_{14}	168	70,00 C	70,33 % C
H_{12}	12	5,00 H	5,44 „ H
N_2	28	11,66 N	11,96 „ N
O_2	32	13,34 O	12,27 „ O
N	240	100,00	100,00 %.

m-Oxybenzazid, $C_6H_4(OH)CON_3$.

m-Oxybenzhydrazid wurde in seiner wässrigen, mit etwas Salpetersäure versetzten Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Das Azid scheidet sich in kleinen, zunächst schwach gefärbten Krystallen aus, die durch Lösen in etwas Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt wurden. Schmelzp. 95°. m-Oxybenzazid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Ligroïn.

0,1645 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3093 Grm. CO_2 und 0,0520 Grm. H_2O; entsprechend 0,084355 Grm. C und 0,005778 Grm. H.

0,1511 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,6 Ccm. N bei 20° und 768 Mm.; entsprechend 0,038855 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4(OH)CON_3$:			Gefunden:
C_7	84	51,53 C	51,28 % C
H_5	5	3,06 H	3,51 „ H
N_3	42	25,76 N	25,71 „ N
O_2	32	19,65 O	19,50 „ O
M	163	100,00	100,00 %.

Ebenso wurde Diazobenzolsulfat mit m-Oxybenzhydrazid in Reaction gebracht. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit, in der verhältnissmässig nur wenig Krystalle sich zeigten, mit Aether ausgezogen. Durch Verdunsten des Aethers wurde dasselbe m-Oxybenzazid erhalten.

0,1483 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2783 Grm. CO_2 und 0,0446 Grm. H_2O; entsprechend 0,07590 Grm. C und 0,004956 Grm. H

0,1260 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,7 Ccm. N bei 9° und 757 Mm.; entsprechend 0,03318 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)CON_3$:		Gefunden:
C_7	84	51,53 C	51,28 % C
H_5	5	3,06 H	3,24 „ H
N_3	42	25,76 N	26,33 „ N
O_2	32	19,65 O	19,15 „ O
M	163	100,00	100,00 %.

Durch Kochen mit Wasser giebt m-Oxybenzazid unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung Di-m-Oxycarbanilid, $\begin{matrix}C_6H_4(OH)NH\\C_6H_4(OH)NH\end{matrix}\rangle CO$. Dasselbe scheidet sich bei der Reaction in farblosen Krystallen aus, welche in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 220°.

0,1444 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3358 Grm. CO_2 und 0,0632 Grm. H_2O; entsprechend 0,091582 Grm. C und 0,007022 Grm. H.

0,1320 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,4 Ccm. N bei 6° und 756 Mm.; entsprechend 0,015026 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:
C_{13}	156	63,93 C	63,42 % C
H_{12}	12	4,91 H	4,86 „ H
N_2	28	11,47 N	11,38 „ N
O_3	48	19,69 O	20,34 „ O
M	244	100,00	100,00 %.

p-Oxybenzhydrazid, $C_6H_4(OH)CONHNH_2$.

p-Oxybenzoësäureäthylester wurde mit $1^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde beginnt sich ein weisser Körper auszuscheiden. Man kocht noch eine Stunde lang und trennt schliesslich, nachdem man hat abkühlen lassen, den festen Körper von den geringen Mengen Flüssigkeit durch Absaugen. Das so erhaltene p-Oxybenzhydrazid wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und in weissen, glänzenden Blättchen gewonnen. Es schmilzt bei 260°.

p-Oxybenzhydrazid ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem Wasser und Alkohol.

0,1796 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3613 Grm. CO_2 und 0,0903 Grm. H_2O; entsprechend 0,09854 Grm. C und 0,001003 Grm. H.

0,1363 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,7 Ccm. N bei 11° und 763,8 Mm.; entsprechend 0,02482 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)CONHNH_2$:		Gefunden:
C_7	84	55,26 C	54,87 % C
H_8	8	5,26 H	5,58 „ H
N_2	28	18,42 N	18,21 „ N
O_2	32	21,06 O	21,34 „ O
M	152	100,00	100,00 %.

Benzal-p-Oxybenzoylhydrazin, $C_6H_4(OH)CONH.N:HCC_6H_5$,

bildet weisse Kryställchen, welche bei 218° schmelzen. Zur Reinigung wird die Substanz in etwas Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

0,1674 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4288 Grm. CO_2 und 0,0822 Grm. H_2O; entsprechend 0,11695 Grm. C und 0,009133 Grm. H.

0,1883 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,3 Ccm. N bei 20° und 760 Mm.; entsprechend 0,022081 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)CONHN:CHC_6H_5$:		Gefunden:
C_{14}	168	70,00 C	69,80 % C
H_{12}	12	5,00 H	5,45 „ H
N_2	28	11,66 N	11,72 „ N
O_2	32	13,34 O	13,03 „ O
M	240	100,00	100,00 % .

p-Oxybenzazid, $C_6H_4(OH)CON_3$,

erhält man, indem man p-Oxybenzhydrazid in verdünnter Natronlauge löst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzusetzt und dann mit Eisessig sauer macht, worauf sich Nadeln von p-Oxybenzazid ausscheiden. Auch kann man in der Weise verfahren, dass man als Lösungsmittel eine geringe Menge verdünnter Salpetersäure benutzt, mit Wasser verdünnt und alsdann Natriumnitrit einwirken lässt. Man reinigt p-Oxybenzazid am besten, indem man es in der Kälte in wenig Alkohol löst und mit Wasser wieder ausscheidet.

Weisse Nadeln vom Schmelzp. 132°. Verpufft wie alle Benzazide. Ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform löslich, schwerer in Ligroïn.

0,1715 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3227 Grm. CO_2 und 0,0476 Grm. H_2O; entsprechend 0,08801 Grm. C und 0,00529 Grm. H.

0,2123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 47,0 Ccm. N bei 758 Mm. und 19°; entsprechend 0,053885 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)CON_3$:		Gefunden:
C_7	84	51,53 C	51,32 % C
H_5	5	3,06 H	3,08 „ H
N_3	42	25,76 N	25,41 „ N
O_2	32	19,65 O	20,19 „ O
M	163	100,00	100,00 %.

Mittelst Diazobenzolsulfat erhält man p-Oxybenzazid nach folgender Methode. p-Oxybenzhydrazid wird in soviel Wasser gebracht, als nöthig ist, um es beim Erkalten in Lösung zu erhalten. Man kühlt gut ab und setzt alsdann Diazobenzolsulfat in Lösung hinzu. Erst allmählich scheidet sich ein grösserer Theil des Azids aus. Den Rest kann man durch Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit entziehen. Die Ausbeute ist alsdann ziemlich quantitativ. Im Filtrate befindet sich Anilinsulfat. Durch Versetzen der Flüssigkeit mit Alkali und Ausziehen mit Aether wurde daraus Anilin gewonnen.

0,1504 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2846 Grm. CO_2 und 0,0468 Grm. H_2O; entsprechend 0,07762 Grm. C und 0,00520 Grm. H.

0,1365 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,8 Ccm. N bei 10° und 749 Mm.; entsprechend 0,035164 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)CON_3$:		Gefunden:
C_7	84	51,53 C	51,61 % C
H_5	5	3,06 H	3,45 „ H
N_3	42	25,76 N	25,76 „ N
O_2	32	19,65 O	19,18 „ O
M	163	100,00	100,00 %.

Beim Erhitzen mit Alkohol verwandelt sich p-Oxybenzazid in einen Körper, der bei 105°—110° schmilzt, aus Aether krystallinisch erhalten wird, noch schwach explosiv ist und beim Kochen mit Wasser in dasselbe Di-p-Oxycarbanilid übergeht, welches aus p-Oxybenzazid durch Kochen mit Wasser entsteht. Kocht man p-Oxybenzazid mit Wasser, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, so scheidet sich das Carbanilid beim Abkühlen aus.

Di-p-Oxycarbanilid, $\begin{matrix} C_6H_4(OH)NH \\ C_6H_4(OH)NH \end{matrix}\!\!>\!CO$,

ist löslich in Alkalien mit schwach blauer Fluorescenz, wenig löslich in Aether. Es wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildet farblose Nadeln, welche bei ungefähr 230° ohne zu schmelzen sich zersetzen.

0,2574 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6015 Grm. CO_2 und 0,1182 Grm. H_2O; entsprechend 0,16405 Grm. C und 0,01313 Grm. H.

0,1801 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,9 Ccm. N bei 20° und 768,5 Mm.; entsprechend 0,0207133 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:
C_{13}	156	63,93 C	63,73 % C
H_{12}	12	4,91 H	5,10 „ H
N_2	28	11,47 N	11,51 „ N
O_3	48	19,69 O	19,66 „ O
M	244	100,00	100,00 %.

o-Oxybenzhydrazid, $C_6H_4(OH)CONHNH_2$.

Salicylsäuremethylester wurde mit $1^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit verschwinden die zwei Flüssigkeitsschichten. Während man noch einige Stunden lang im Sieden erhält, scheidet sich ein weisser Körper aus. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse. Man zerkleinert dieselbe in einer Reibschale, wäscht mit Aether aus, um etwaigen Salicylsäureester zu entfernen, saugt ab und krystallisirt aus Alkohol um. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 145°.

0,1553 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3134 Grm. CO_2 und 0,0756 Grm. H_2O; entsprechend 0,085478 Grm. C und 0,0084 Grm. H.

0,1510 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,9 Ccm. N bei 767 Mm. und 20°; entsprechend 0,02760 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)CONHNH_2$:		Gefunden:
C_7	84	55,26 C	55,03 % C
H_8	8	5,26 H	5,40 „ H
N_2	28	18,42 N	18,27 „ N
O_2	32	21,06 O	21,30 „ O
M	152	100,00	100,00 %.

Benzal-o-Oxybenzoylhydrazin, $C_6H_4(OH)CONHN:CHC_6H_5$.

Der weisse Körper zeigt einen Schmelzp. von 230° und wird aus Alkohol in kleinen Krystallen gewonnen.

0,1525 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3892 Grm. CO_2 und 0,0703 Grm. H_2O; entsprechend 0,10615 Grm. C und 0,007811 Grm. H.

0,1300 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 Ccm. N bei 763 Mm. und 7°; entsprechend 0,014858 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4(OH)CONHN:CHC_6H_5$:			Gefunden:
C_{14}	168	70,00 C	69,60 % C
H_{12}	12	5,00 H	5,12 „ H
N_2	28	11,66 N	11,43 „ N
O_2	32	13,34 O	13,85 „ O
M	240	100,00	100,00 %.

o-Oxybenzazid, $C_6H_4(OH)CON_3$.

Zur Darstellung wurde o-Oxybenzhydrazid in eiskalter verdünnter Salpetersäure gelöst. Nach Hinzufügen der berechneten Menge Natriumnitrit scheidet sich ein Oel aus, das durch Hineinwerfen von Eisstücken in die Flüssigkeit schliesslich erstarrt. Das so erhaltene o-Oxybenzazid krystallisirt aus Aether in grossen, farblosen, rhombischen Platten, die mit der Zeit verwittern und sich zersetzen. Es besitzt einen ausserordentlich heftigen, zu Thränen reizenden Geruch und schmilzt bei 27°.

Aehnlich verfährt man, um o-Oxybenzazid mit Diazobenzolsulfat zu erhalten. Man löst o-Oxybenzhydrazid in Wasser, versetzt mit etwas Salpetersäure und bringt Diazobenzolsulfat hinzu. Auch hier trübt sich die Flüssigkeit nach einer Weile. Das gebildete Oel wird, wie beschrieben, zum Erstarren gebracht. Die Ausbeuten sind nach letzterer Methode nicht besonders reich.

1. (Dargestellt mit Natriumnitrit.)

0,1162 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2194 Grm. CO_2 und 0,0306 Grm. H_2O; entsprechend 0,05984 Grm. C und 0,00340 Grm. H.

0,1364 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,7 Ccm. N bei 770 Mm. und 13°; entsprechend 0,03557 Grm. N.

2. (Dargestellt mit Diazobenzolsulfat.)

0,0886 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,6 Ccm. N bei 11° und 753 Mm.; entsprechend 0,023153 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)CON_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_7	84	51,53 C	51,49 % C	—
H_5	5	3,06 H	2,93 „ H	—
N_3	42	25,76 N	26,08 „ N	26,13 % N
O_2	32	19,65 O	19,50 „ O	—
M	163	100,00	100,00 %	—.

o-Oxybenzazid zersetzt sich beim Digeriren mit Wasser unter äusserst heftiger Gasentwicklung.

Di-o-Oxycarbanilid, $\begin{matrix} C_6H_4(OH)NH \\ C_6H_4(OH)NH \end{matrix}\!\!>\!CO$,

scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in weissen Nadeln aus, welche bei 125° schmelzen.

0,1405 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,8 Ccm. bei 5° und 756 Mm.; entsprechend 0,015564 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:
N_2	28	11,47 N	11,08 % N.

m-Amidobenzhydrazid, $C_6H_4(NH_2)CONHNH_2$.

m-Amidobenzoësäureäthylester wird am Rückflusskühler mit Hydrazinhydrat mehrere Stunden lang gekocht. Der Rückstand wird nach dem Eindampfen durch Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch.

m-Amidobenzhydrazid lässt sich nur schwer umkrystallisiren; man verwendet dazu Benzol, oder am besten Chloroform. Man löst das pulverisirte Rohprodukt auf dem Wasserbade; beim Erkalten scheidet sich der Körper in weissen Krystallen an den Wänden des Gefässes ab; aus der Mutterlauge fällt man durch Aether den Rest aus. m-Amidobenzhydrazid ist ausserordentlich leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich. Sein Schmelzp. liegt bei 77°.

0,1362 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2752 Grm. CO_2 und 0,0762 Grm. H_2O; entsprechend 0,075055 Grm. C und 0,0084667 Grm. H.

0,1177 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,1 Ccm. N bei 753,5 Mm. und 19°; entsprechend 0,033138 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4(NH_2)CONHNH_2$:		Gefunden:
C_7	84	55,63 C	55,11 % C
H_9	9	5,96 H	6,22 „ H
N_3	42	27,81 N	28,15 „ N
O	16	10,60 O	10,52 „ O
M	151	100,00	100,00 % .

Salzsaures m-Amidobenzhydrazid, $C_6H_4(NH_2)CONHNH_2$, 2HCl.

m-Amidobenzhydrazid wird in wenigen Tropfen Wasser gelöst und mit conc. Salzsäure versetzt. Die Lösung erstarrt zu einem weissen Brei, den man auf Thon über Kali im Exsiccator stehen lässt, bis die überschüssige Salzsäure verschwunden ist. Krystalle vom Schmelzp. 265°.

0,1900 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ ausgefällt 0,2374 Grm. AgCl; entsprechend 0,05873 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_4(NH_2)CONHNH_2, 2HCl$:			Gefunden:
Cl_2	71	31,69 Cl	30,91 % Cl.

Benzal-m-Amidobenzoylhydrazin, $C_6H_4(NH_2)CONHN:CHC_6H_5$.

Das weisse, krystallinische Condensationsprodukt wird zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Schmelzp. 180°.

0,1358 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3472 Grm. CO_2 und 0,0741 Grm. H_2O; entsprechend 0,09469 Grm. C und 0,008233 Grm. H.

0,1538 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,8 Ccm. N bei 739,5 Mm. und 8,5°; entsprechend 0,026733 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4(NH_2)CONHN:CHC_6H_5$:			Gefunden:
C_{14}	168	70,29 C	69,73 % C
H_{13}	13	5,44 H	6,06 „ H
N_3	42	17,57 N	17,38 „ N
O	16	6,70 O	6,83 „ O
M	239	100,00	100,00 %.

m-Amidobenzazid, $C_6H_4(NH_2)CON_3$.

Zu der wässrigen Lösung von m-Amidobenzhydrazid setzt man eine Lösung von Diazobenzolsulfat. Während beim Stehenlassen nur wenige Nadeln auskrystallisiren, entsteht beim Zugeben von Natriumacetat (XXIV) ein hellgelber Niederschlag des Azids. Im Filtrat befindet sich Anilinsulfat. Zur Reinigung löst man das Produkt in wenig Alkohol und fällt es mit Wasser aus. Hellgelbe Nadeln, die sich mit der Zeit dunkler färben. Leicht löslich in Aether, löslich in Benzol, Ligroïn. Schmelzp. 85°.

1. 0,1258 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2405 Grm. CO_2 und 0,0473 Grm. H_2O; entsprechend 0,06559 Grm. C und 0,005256 Grm. H.

0,1016 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,9 Ccm. N bei 768,5 Mm. und 9,25°; entsprechend 0,035154 Grm. N.

2. 0,1465 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2766 Grm. CO_2; entsprechend 0,07544 Grm. C.

	Berechnet für $C_6H_4(NH_2)CON_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_7	84	51,85 C	52,07 C	51,49 % C
H_6	6	3,70 H	4,09 % H	—
N_4	56	34,57 N	34,67 „ N	—
O	16	9,88 O	9,17 „ O	—
M	162	100,00	100,00 %	—.

Kiel, im Juni 1893.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

IX. Abhandlung.

33. Das Hydrazid und Azid der Hippursäure;

von

Th. Curtius.

Das erste Säurehydrazid, welches dargestellt wurde, ist das Hippurhydrazid, $C_6H_5CONH.CH_2CONHNH_2$[1]), und das erste Azid, durch welches auch der Stickstoffwasserstoff entdeckt wurde, das Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$.[2]) Letzteres habe ich früher als Diazohippuramid, $C_6H_5CONHCH_2CO.NH.N_2.OH$[3]), beschrieben.

Genaue Analysen des im reinen Zustande schwierig darstellbaren Körpers haben aber neuerdings gelehrt, dass die Verbindung 1 Mol. Wasser weniger enthält, und daher als das einfache Azid der Hippursäure zu betrachten ist.[4]) Das Verhalten des Körpers stimmt in seinen Reactionen mit denjenigen des Benzazids, $C_6H_5CON_3$, überein.

Hippurhydrazid, $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$, und seine Derivate.

Darstellung von Hippurhydrazid.

I. Aus Hippursäureester.

40 Grm. Hydrazinhydrat werden in einem Literkolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und eine Auflösung von 163 Grm. Hippursäureäthylester in 300 Grm. heissem Alkohol aus einem Tropftrichter so schnell zufliessen gelassen, dass in der Secunde zwei Tropfen der Lösung einfliessen. Nach der Beendigung dieser Operation wird das Gemisch noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 12stündigem Erkalten wird der Kolben in einer grossen Reibschale zerschlagen, der zu einem festen Klumpen erstarrte Inhalt zerrieben, abgesaugt, mit Alkohol, schliesslich mit Aether

[1]) Ber. 23, 3030. [2]) Das. [3]) Das. 24, 3343.
[4]) Dies. Journ. [2] 50, 291.

gewaschen und an der Luft getrocknet. Die bis auf ein kleines Volumen eingeengten Filtrate geben, ebenso behandelt, weitere Mengen Hippurhydrazid. Der Rest der Mutterlauge, welcher noch überschüssiges Hydrazinhydrat enthält, wird am besten durch Kochen mit Schwefelsäure und Schütteln mit Benzaldehyd auf Hydrazin verarbeitet. Das so gewonnene Hippurhydrazid ist noch durch kleine Mengen von Dihippurylhydrazin $C_6H_5CONHCH_2CO.NH.NH.COCH_2NHCOC_6H_5$ verunreinigt. Man trennt letztere Substanz durch Umkrystallisiren des Produktes aus heissem Wasser, worin das secundäre Hydrazin kaum löslich ist. Um Hippurhydrazid ganz rein zu gewinnen, muss das Reactionsprodukt drei bis vier Mal aus ziemlich viel heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die kochendheiss filtrirten Lösungen lässt man bis auf etwa 60° erkalten, wobei sich, ehe die Ausscheidung des Hippurhydrazids selbst erfolgt, eine flimmerige Trübung der Flüssigkeit bildet. Diese wird durch schnelles Filtriren mittelst Faltenfilter vollständig beseitigt. Das klare Filtrat erstarrt dann bei weiterem Erkalten selbst bei grosser Verdünnung zu einer compacten Krystallmasse, welche wie ein Schwamm die Flüssigkeit aufgesogen enthält. Die reine Substanz muss sich in kaltem Wasser ohne jede Trübung auflösen; man krystallisirt solange um, bis dieser Punkt erreicht ist.

II. Darstellung aus Hippuramid.

Diese Methode wird bei der Gewinnung des Stickstoffammoniums benutzt, um das bei der Operation auftretende Hippuramid wieder in das Hydrazid zurückzuführen.[1])

100 Grm. Hippuramid, 30 Grm. Hydrazinhydrat und 300 Grm. Wasser werden so lange am Rückflusskühler gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist und kein Ammoniak mehr entweicht. Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippuramid}}{C_6H_5CONHCH_2CONH_2} + N_2H_4, H_2O = \underset{\text{Hippurhydrazid}}{C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2} + NH_3 + H_2O$$

und verläuft ebenfalls nahezu quantitativ. Auch bei dieser Reaction entsteht etwas Dihippurylhydrazin.

[1]) Ber. 24, 3342.

III. Darstellung aus Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CO.N_3$.

Hippurazid zerfällt durch Einwirkung von Hydrazinhydrat glatt in Diammoniummonazid, $N_3.N_2H_5$, und Hippurhydrazid nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + 2N_2H_4, H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippurhydrazid.}}{C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2} + N_3.N_2H_5 + H_2O.$$

Man lässt zweckmässig nur 1 Mol. Hydrazinhydrat auf das in Aether gelöste Azid in der Kälte einwirken. Fast momentan scheidet sich eine gallertartige Masse aus, welche abgesaugt, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, reines Hippurhydrazid darstellt.

IV. Darstellung aus Hippurglycolsäureester.

Hippurglycolsäureester setzt sich unter dem Einfluss von 2 Mol. Hydrazinhydrat glatt in Hippurhydrazid und Glycolhydrazid nach der Gleichung um[1]):

$$\underset{\text{Hippurglycolester}}{C_6H_5CONHCH_2CO.OCH_2CO_2C_2H_5} + 2N_2H_4, H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippurhydrazid}}{C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2} + \underset{\text{Glycolhydrazid.}}{CH_2(OH)CONHNH_2} + C_2H_5OH + 3H_2O.$$

Das nach dieser Reaction gewonnene Hippurhydrazid ist identisch mit dem aus Hippursäureester erhaltenen.

Analysen:

1. 0,2350 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4826 Grm. CO_2 und 0,1270 Grm. H_2O; entsprechend 0,1316 Grm. C und 0,01410 Grm. H.

0,2107 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 754 Mm. 39,2 Ccm. N; entsprechend 0,04529 Grm. N.

2. 0,1775 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3652 Grm. CO_2 und 0,0950 Grm. H_2O; entsprechend 0,0996 Grm. C und 0,0105 Grm. H.

0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,2 Ccm. N bei 13° und 762 Mm.; entsprechend 0,0263 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_9	108	55,96 C	56,0 C	56,12 % C
H_{11}	11	5,69 H	6,0 H	5,95 „ H
N_3	42	21,76 N	21,5 N	21,90 „ N
O_2	32	16,59 O	16,5 O	16,03 „ O
M	193	100,00	100,0	100,00 %

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 262.

Die Analyse 1 wurde mit Material ausgeführt, welches aus Hippursäureester dargestellt wurde, die Analyse 2 mit solchem aus Hippurazid.

Die Eigenschaften des Hippurhydrazids sind schon angegeben worden.[1]) Ich habe der Beschreibung nichts wesentlich Neues hinzuzufügen.

Derivate des Hippurhydrazids.

Salzsaures Hippurhydrazid, $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2, HCl$.

Fein zerriebenes Hippurhydrazid wird mit kalter conc. Salzsäure bis zur Lösung angerieben. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von farblosen Prismen, welche auf Thon im Exsiccator über Kali getrocknet werden. Das Salz ist wenig hygroskopisch.

Platinchlorürsalz des Hippurhydrazids, $PtCl_2(C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2)_2$. (VII.)

Versetzt man die alkoholische Lösung von Hippurhydrazid mit wässrigem Platinchlorid, so scheidet sich unter Gasentwicklung und allmählicher Entfärbung der Flüssigkeit in winzigen, feinen Nädelchen ein Platinsalz der Base aus, dessen Stickstoff und Platingehalt auf die obige Zusammensetzung hinweist. Benzhydrazid giebt die analoge Platinverbindung.[2])

0,4045 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 45,6 Ccm. N bei 19° und 768 Mm.; entsprechend 0,05298 Grm. N.

0,3364 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0027 Grm. Pt.

	Berechnet für $PtCl_2(C_9H_{11}N_3O_2)_2$:		Gefunden:
N_6	84	12,86 N	13,10 % N
Pt	194,5	30,37 Pt	30,50 „ Pt.

Hippurylbenzalhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Hippurhydrazid verbindet sich sehr leicht mit Aldehyden unter Wasseraustritt beim Schütteln der Componenten in wässriger Lösung. Die ausgeschiedenen Produkte werden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Ber. 23, 3030.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 297.

Hippurylbenzalhydrazin, also dargestellt durch Vereinigung von Hippurhydrazid mit Benzaldehyd, krystallisirt aus Alkohol in herrlich silberglänzenden Blättern vom Schmelzp. 182°. Der Körper ist in Wasser oder in Aether unlöslich, in kaltem Alkohol leicht löslich.[1])

0,1716 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4285 Grm. CO_2 und 0,0865 Grm. H; entsprechend 0,1169 Grm. C und 0,0096 Grm. H.

0,1573 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 761 Mm. 20,6 Ccm. N; entsprechend 0,0243 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_2$:		Gefunden:
C_{16}	192	68,32 C	68,11 % C
H_{15}	15	5,34 H	5,60 „ H
N_3	42	15,55 N	15,44 „ N
O_2	32	10,79 O	10,85 „ O
M	281	100,00	100,00 % .

Hippurylcinnamalhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHN:CHCH:CHC_6H_5$,

wird analog dem vorigen Condensationsprodukt in schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmelzp. 201,5° erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind denen des vorigen sehr ähnlich.

0,1252 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 760 Mm. 14,6 Ccm. N; entsprechend 0,01733 Grm. N.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O_2$:		Gefunden:
N_3	42	13,66 N	13,80 % N.

Sym. Acetylhippurylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CO.NHNH.COCH_3$,

entsteht durch Einwirkung von Acethydrazid auf Hippurazid[2]) nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{Acethydrazid}}{CH_3CONHNH_2} =$$

$$\underset{\text{Hippuracetylhydrazin.}}{C_6H_5CO.NHCH_2CONHNHCOCH_3} + N_3H.$$

Zur Darstellung des Hippuracetylhydrazins versetzt man eine ätherische Lösung von Hippurazid mit einer eben solchen von Acethydrazid. Bereits nach wenigen Minuten beginnt ohne

[1]) Ber. **23**, 3030.

[2]) Siehe weiter unten.

Gasentwicklung die Ausscheidung eines weissen Körpers, welcher abgesaugt und aus Aetheralkohol umkrystallisirt wird. Aus den Filtraten kann man den Stickstoffwasserstoff leicht als Silber- oder Quecksilberoxydulsalz ausschütteln.

0,1856 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3815 Grm. CO_2 und 0,0944 Grm. H_2O; entsprechend 0,1040 Grm. C und 0,0105 Grm. H.

0,1366 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,2 Ccm. N, bei 16° und 761 Mm.; entsprechend 0,02358 Grm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{11}	132	56,17 C	56,01 % C
H_{13}	13	5,53 H	5,65 „ H
N_3	42	17,87 H	17,99 „ N
O_3	48	20,43 O	20,35 „ O
M	235	100,00	100,00 % .

Hippurylacetylhydrazin krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, welche bei 186° schmelzen, und in Alkohol leicht löslich sind.

Digerirt man die Verbindung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Essigsäure und Hippurhydrazid, welch' letzteres man durch Schütteln mit Benzaldehyd der Lösung leicht in Gestalt des beschriebenen Hippurylbenzalhydrazins entziehen konnte. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität beider Körper.

0,1118 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 755,5 Mm. 15,0 Ccm. N; entsprechend 0,01684 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_2$:		Gefunden:
N_3	42	14,95 N	15,06 % N.

Sym. Hippurylphenylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHNHC_6H_5$,

entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine ätherische Lösung von Hippurazid in berechneter Menge nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{NH_2NHC_6H_5} =$$

$$\underset{\text{Hippurylphenylhydrazin.}}{C_6H_5CONHCH_2CONHNHC_6H_5} + N_3H.$$

Die Reaction ist nach kurzem Stehen der Lösung beendet. Das abgesaugte Produkt wird aus heissem Alkohol in farblosen Nadelbüscheln gewonnen. Im ätherischen Filtrat befindet sich,

falls nicht überschüssiges Hydrazin angewandt wurde, freier Stickstoffwasserstoff. Letzterer wurde der ätherischen Lösung mit Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure freier Stickstoffwasserstoff hergestellt.

0,1729 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4225 Grm. CO_2 und 0,0904 Grm H_2O; entsprechend 0,1152 Grm. C und 0,01004 Grm. H.

0,1887 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 744 Mm. 35,8 Ccm. N; entsprechend 0,0300 Grm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_2$:		Gefunden:
C_{15}	180	66,91 C	66,65 % C
H_{15}	15	5,58 H	5,81 „ H
N_3	42	15,62 N	15,90 „ N
O_2	32	11,89 O	11,64 „ O
M	269	100,00	100,00 % .

Hippurylphenylhydrazin bildet silberglänzende Blättchen oder Nadeln, welche bei 173° zusammensintern und bei 182,5° scharf schmelzen; die Schmelze erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zeigt bei erneuter Wärmezufuhr dasselbe Verhalten, wie die frisch umkrystallisirte Substanz. Durch rasches Erhitzen lässt sich der Körper fast unzersetzt destilliren. Die Krystalle sind in Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol sind sie ziemlich schwer, in heissem leichter, in Aether fast gar nicht löslich.

Die Verbindung ist gegen Alkalien sehr beständig. Fehling'sche Lösung wird durch Kochen nicht reducirt. Durch Erhitzen mit conc. Laugen wird Phenylhydrazin abgespalten, und hippursaures Natrium gebildet. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hippurylphenylhydrazin ebenfalls nur schwierig zerlegt.

Hippurylnitrosophenylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHN(NO)C_6H_5$.

Löst man Phenylhippurylhydrazin in Eisessig, fügt Natriumnitritlösung tropfenweise hinzu und neutralisirt hierauf mit Sodalösung, so fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher das einfache Nitrosamin der Verbindung darstellt.

Die Substanz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf dem Teller getrocknet, in wenig Alkohol gelöst und mit Aether als gelbes, krystallinisches Pulver wieder ausgefällt.

1. 0,1755 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3885 Grm. CO_2 und 0,0758 Grm. H_2O; entsprechend 0,1059 Grm. C und 0,00842 Grm. H.

0,1608 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14,5° und 754 Mm. 25,6 Ccm. N; entsprechend 0,02966 Grm. N.

2. 0,1376 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 760 Mm. 22,4 Ccm. N; entsprechend 0,02587 Grm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_{15}	180	60,41 C	60,35 % C	—
H_{14}	14	4,69 H	4,80 „ H	—
N_4	56	18,79 N	18,45 N	18,80 % N
O_3	48	16,11 O	16,40 % O	—
M	298	100,00	100,00 %	—.

Hippurylnitrosophenylhydrazin bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 128°—129°. In Alkohol ist es leicht, in Wasser nicht löslich. Durch verdünnte Natronlauge wird es schon in der Kälte zersetzt. Ebenso verwandelt es sich beim Aufbewahren sehr bald in eine braunrothe Schmiere.

Durch Kochen mit Wasser zerfällt Hippurylnitrosophenylhydrazin in Diazobenzolimid und Hippursäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CONHN(NO)C_6H_5 = C_6H_5N_3 + C_6H_5CONHCH_2COOH.$$

Hippurylnitrosophenylhydrazin — Diazobenzolimid — Hippursäure.

Durch diese Reaction wird wahrscheinlich gemacht, dass die Nitrosogruppe dieses Nitrosamins sich an dem mit dem Phenyl verbundenen Stickstoffatom befindet.

Das Diazobenzolimid wurde durch Destilliren mit Wasserdampf von der Hippursäurelösung getrennt und durch seine bekannten Eigenschaften charakterisirt. Die Hippursäure krystallisirte aus der erkalteten Flüssigkeit in langen Nadeln vom Schmelzp. 186° aus.

Hippurylphenylacetylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHN(CH_3CO)C_6H_5$.

Hippurylphenylhydrazin wird in überschüssiges Essigsäureanhydrid eingetragen und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wird unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade eingedunstet, worauf Aether die Acetylverbindung als weisses Pulver ausscheidet, welches aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

0,1165 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 755 Mm. 14,5 Ccm. N; entsprechend 0,0163 Grm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3O_3$:		Gefunden:
N_3	42	13,77 N	14,00 % N.

Hippurylacetylphenylhydrazin bildet ein weisses, aus Nädelchen bestehendes Pulver, welches bei 155° schmilzt. In Wasser wie in Alkohol ist es löslich, in Aether nicht. Die wässrige Lösung wird durch Fehling'sche Lösung in der Hitze nur smaragdgrün gefärbt. Diese Acetylverbindung giebt, wie Hippurylphenylhydrazin mit salpetriger Säure behandelt, kein Nitrosamin mehr.

Dihippurylhydrazin, $\begin{matrix} C_6H_5CONHCH_2CONH \\ | \\ C_6H_5CONHCH_2CONH \end{matrix}$.

Dieser Körper wird als Nebenprodukt bei der Bereitung des Hippurhydrazids in der angegebenen Weise in kleinen Mengen gewonnen. Er bleibt beim Umkrystallisiren des Hippurhydrazids aus heissem Wasser als schwer lösliches, farbloses Pulver zurück, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig leicht gereinigt werden kann.

0,1095 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2444 Grm. CO_2 und 0,0525 Grm. H_2O; entsprechend 0,0666 Grm. C und 0,0058 Grm. H.

0,1090 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, bei 13° und 763 Mm. 14,6 Ccm. N; entsprechend 0,01756 Grm. N.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_4$:		Gefunden:
C_{18}	216	61,01 C	60,88 % C
H_{18}	18	5,08 H	5,20 „ H
N_4	56	15,81 N	16,10 „ N
O_4	64	18,10 O	17,82 „ O
M	354	100,00	100,00 % .

Derselbe Körper entsteht durch längeres Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Hippurhydrazid und Hippursäureester. Durch diese Reaction, welche nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurhydrazid}}{C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2} + \underset{\text{Hippursäureester}}{C_6H_5CONHCH_2COOC_2H_5} =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CONHCH_2CONH \\ | \\ C_6H_5CONHCH_2CONH \\ \text{Dihippurylhydrazin} \end{matrix} + C_2H_5OH,$$

verläuft, ist die Constitution des Körpers bewiesen. Eine Stickstoffbestimmung der nach letzterer Reaction dargestellten Substanz bestätigte die Zusammensetzung.

0,1916 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, bei 23° und 755 Mm. 27,8 Ccm. N; entsprechend 0,03012 Grm. N.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_4$:		Gefunden:
N_4	56	15,81 N	15,73 % N.

Dihippurylhydrazin krystallisirt aus heissem Eisessig in kleinen, silberglänzenden Krystallschuppen, welche bei 268° bis 269° schmelzen. In siedendem Wasser oder Alkohol, auch in Aether ist die Substanz fast unlöslich. Sie verhält sich wie eine schwache Säure, sie ist in Alkalien löslich und kann durch Mineralsäuren aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt werden. Schmelzp. 268°—269°.

Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$, und seine Derivate.

Darstellung des Hippurazids.

60 Grm. Hippurhydrazid und 28 Grm. Natriumnitrit werden in 4 Lit. warmen Wassers in einem geräumigen Kolben aufgelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und, falls die Lösung noch eine feine Opalescenz von ausgeschiedenem Dihippurylhydrazin zeigt, die Flüssigkeit nochmals filtrirt, hierauf 100 Grm. Eisessig zugegeben und eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Nach wenigen Minuten beginnt sich die Lösung zu trüben, worauf die Ausscheidung des in Wasser ganz unlöslichen Azids in Gestalt eines aus langen, weissen Nadeln bestehenden Krystallschaumes sehr bald beendet ist. Das Produkt wird abgesaugt, mit viel eiskaltem Wasser gewaschen und auf Thontellern im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Der also gewonnene Körper stellt ein ungemein fein vertheiltes krystallinisches Pulver dar. Als Zeichen der Reinheit gelten folgende Merkmale:

1. Die Substanz löst sich, mit Wasser übergossen, auf Zusatz weniger Tropfen Natronlauge leicht durch Schütteln in der Kälte auf. Die klare Lösung fluorescirt vorübergehend prächtig blau und gelb. (Vielleicht Bildung des unbeständigen Natriumsalzes, $C_6H_5CONHCH_2CONH.N_2.ONa$, welches in kurzer Zeit in hippursaures Natrium und Stickstoffnatrium zerfällt.)

2. Die Substanz löst sich vollständig in ganz reinem Aether auf, ebenso in kaltem Eisessig, Benzol, Chloroform.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich die Substanz in Nadeln wieder aus. Schmelzp. 98°.

3. Der Körper verpufft mit einer Flamme berührt, unter Entwicklung eines stechend riechenden Rauches, wie Schiesspulver. Zurück bleibt ein gelblich gefärbter Oeltropfen, welcher alsbald krystallinisch erstarrt.

Die Ausbeute beträgt 80%—90% der Theorie. Aus den wässrigen Mutterlaugen scheidet sich beim starken Eindampfen ein gelblich gefärbtes, in der Kälte erstarrendes Oel über dem essigsauren Natron aus, welches noch nicht näher untersucht wurde.

1. 0,2412 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4757 Grm. CO_2 und 0,0920 Grm. H_2O; entsprechend 0,1290 Grm. C und 0,0120 Grm. H.

0,1470 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,8 Ccm. N bei 17° und 751 Mm.; entsprechend 0,0410 Grm. N.

2. 0,1494 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2920 Grm. CO_2 und 0,0628 Grm. H_2O; entsprechend 0,0796 Grm. C und 0,0069 Grm. H.

0,1474 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35 Ccm. N bei 14° und 756 Mm.; entsprechend 0,0409 N.

3. 0,1404 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33 Ccm. N bei 14° und 753 Mm.; entsprechend 0,0384 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_8N_4O_2$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	53,0 C	53,4 C	53,3 % C	—
H_8	8	3,9 H	4,2 H	4,6 „ H	—
N_4	56	27,4 N	27,8 N	27,7 „ N	27,3 % N
O_2	32	15,7 O	14,6 O	14,4 „ O	—
M	204	100,0	100,0	100,0 %	—.

Hippurazid bildet[1]) aus Benzol oder Aether krystallisirt farblose, anisotrope Nadeln, welche bei 98° schmelzen, ohne zu verpuffen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich schon in der Kälte in Alkohol, Chloroform oder Eisessig, etwas schwerer in Aether, noch schwerer in kaltem Benzol. Hippurazid hinterlässt auf der Zunge ein brennendes Gefühl, sein Staub reizt heftig zum Niesen. Nur in Berührung mit Wasser reagirt es sauer auf Lackmuspapier. Es explodirt nur in geschlossenem Raume, oder durch Entzündung mit Knallsalzen heftig. Reines Hippurazid giebt nicht Liebermann's Reaction, wie früher angegeben wurde.[1]) In verdünnten Alkalien

[1]) Vergl. Ber. 23, 3031.

löst es sich leicht zu einer vorübergehend prachtvoll blau und gelb fluorescirenden Flüssigkeit. In verdünnten Säuren ist es unlöslich. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung[1]); nach wenigen Augenblicken färbt sich die Flüssigkeit rosa und scheidet allmählich rothviolettgefärbtes Stickstoffsilber aus. Auf Zusatz von Ammoniakwasser geht letzteres farblos in Lösung. Diese ammoniakalische Flüssigkeit wird auch durch Kochen nicht reducirt.

Reactionen des Hippurazids, welche unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff verlaufen.

Hippurazid und Alkalien, oder wie Alkali wirkende Mittel.

Untersucht wurde die Einwirkung von Alkalilauge, Ammoniak, Anilin, p-Toluidin, m-Toluylendiamin, Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und Acethydrazid auf Hippurazid.

Sämmtliche Körper wirken in analoger Weise: Stickstoffwasserstoff wird abgespalten und der Rest des eingreifenden Körpers verbindet sich mit dem Hippuryl. Diese Reactionen wurden sämmtlich mit Ausnahme der zuerst zu beschreibenden in der Kälte in ätherischer Lösung des Azids ausgeführt.

Hippurazid und Alkalilauge.

Hippurazid wird in einem Kolben in ziemlich viel Wasser suspendirt und Natron- oder Kalilauge unter Umschütteln in berechneter Menge zugegeben. Salpetersaures Silber zu der stark verdünnten, neutral reagirenden, noch stark fluorescirenden Lösung sofort zugesetzt, bewirkt die Fällung eines weissen, explosiven Niederschlages, welcher noch kohlenstoffhaltig ist, zum grössten Theile aber schon aus Stickstoffsilber besteht. Nach dem Verschwinden der Fluorescenz fällt Silbernitrat in einer sehr verdünnten Lösung nur noch Stickstoffsilber aus.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Azid $R.CON_3$ auf Zusatz von Alkalilauge, sogar schon von Wasser, zunächst in das Diazoamid, $R.CONH.N_2OH$, resp. dessen Salz $R.CONHN_2ONa$ übergeht, ehe weitere Zersetzung eintritt. Dafür spricht namentlich die vorübergehende starke Fluorescenz der alkalischen

[1]) Vergl. Ber. 23, 3031.

Lösung, und die Eigenschaft, dass Hippurazid auf Lackmuspapier gebracht und mit Wasser betupft, sofort sauer reagirt. Das reine, trockne Azid enthält aber das addirte Wassermolekül nicht mehr, wie aus den Analysen mit Sicherheit hervorgeht.

Die Lösung wurde bis auf ein kleines Volumen eingedampft und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; hierbei schied sich fast die berechnete Menge an ganz reiner Hippursäure aus. Schmelzp. 187°.

0,1374 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 769 Mm. 9,2 Ccm. N; entsprechend 0,0110 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_9NO_2$:		Gefunden:
N	14	7,82 N	8,04 % N.

Aus dem Filtrat wurde Stickstoffwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben und in der bekannten Weise nachgewiesen. Da bei einem Versuche, das gebildete Stickstoffsilber quantitativ zu bestimmen, beim Trocknen des Niederschlags im Wasserbade durch Explosion arge Zerstörung angerichtet wurde, haben wir im Weiteren von quantitativen Bestimmungen des bei den nachstehenden Reactionen abgespaltenen Stickstoffwasserstoffs Abstand genommen.[1])

Der Rückstand hinterliess beim Verdunsten fast reines Natriumsulfat. Von Ammonium- oder Hydrazinsalzen war in demselben nichts aufzufinden.

Bei einem zweiten Versuche wurde die mit Natron versetzte Azidlösung vollständig zur Trockne verdampft und mit ganz absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung schied Aether zunächst in feinen Nädelchen hippursaures Natrium, auf Zusatz von reichlicheren Mengen viel Stickstoffnatrium aus. Hippurazid zerfällt, wie aus solchen Versuchen hervorgeht, in alkalischer Lösung schon in der Kälte im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + 2\,NaOH = N_3Na + H_2O + \underset{\text{hippursaures Natrium}}{C_6H_5CONHCH_2COONa}$$

in Stickstoffnatrium, Wasser und hippursaures Natron, vorübergehend bildet sich ein in Lösung blau fluorescirendes Salz, vielleicht das Salz:

$$C_6H_5CONHCH_2CO.NH.N_2.ONa.$$

[1]) Stickstoffsilber wird jetzt in der Analyse nach Thiele durch Eindampfen mit Schwefelammonium in Schwefelsilber übergeführt.

Hippurazid und verdünnte Mineralsäuren.

Mineralsäuren wirken, wie früher beschrieben wurde[1]), in wässriger Lösung wie Alkalien verseifend ein. Es wird nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + H_2O = \underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CONHCH_2COOH} + N_3H$$

Hippursäure und Stickstoffwasserstoff gebildet. Diese Reaction verläuft aber, z. B. bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, niemals ganz quantitativ, indem das Wasser wie bei allen Aziden[2]) für sich zersetzend einwirkt. (Siehe weiter unten.) Wie Wasser verhält sich auch gasförmige Salzsäure gegenüber einer ätherischen Lösung von Hippurazid. (Siehe weiter unten.)

Hippurazid und Ammoniak.

Wässriges, alkoholisches oder ätherisches Ammoniak wirken auf Hippurazid in gleicher Weise unter Bildung von Hippuramid und Stickstoffammonium ein.

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CO.N_3} + 2NH_3 = \underset{\text{Hippursäureamid}}{C_6H_5CONHCH_2CONH_2} + N_3.NH_4.$$

Diese Reaction führt zur Darstellung des Ausgangsmaterials für die Stickstoffmetalle, des Stickstoffammoniums N_4H_4. Die Methode ist an anderem Orte bereits ausführlich beschrieben worden.[3])

Leitet man Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Hippurazid, so fällt nach wenigen Augenblicken ein weisses Krystallmehl aus, das nach einigem Stehen abfiltrirt wird. Es enthält die berechnete Menge an Stickstoffammonium und Hippuramid. Wenige Tropfen Eiswasser ziehen das Erstere aus; reines Hippuramid bleibt zurück. Schmelzp. 182°.

0,095 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20,5° und 758 Mm. 12,8 Ccm. N; entsprechend 0,01457 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
N_2	28	15,73 N	15,92 % N.

Die Substanz besass alle bekannten Eigenschaften des Hippuramids.

---

[1]) Ber. 23, 3031.
[2]) Dies. Journ. [2] 50, 289.
[3]) Ber. 24, 3347.

Hippurazid und Anilin, p-Toluidin und m-Toluylendiamin.

Diese Körper wirken in derselben Weise, wie Ammoniak, auf Hippurazid ein. Das Verfahren ist in allen Fällen dasselbe: Man löst das Azid in einer genügenden Menge Aether und versetzt die Flüssigkeit mit 1 Mol. der Base. In allen Fällen tritt keine Spur von Stickstoff, sondern nur Stickstoffwasserstoff auf. Die neuen Körper krystallisiren aus der ätherischen Flüssigkeit aus, in welcher Stickwasserstoff gelöst bleibt und durch die bekannten Reactionen nachgewiesen werden kann. Die Ausbeute ist fast die berechnete.

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{Anilin}}{NH_2C_6H_5} = N_3H + \underset{\text{Hippuranilid.}}{C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_5}.$$

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{p-Toluidin}}{C_6H_4\begin{cases}NH_2\,(1)\\CH_3\,(4)\end{cases}} =$$

$$N_3H + \underset{\text{Hippur-p-Toluilid.}}{C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_4CH_3}.$$

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{m-Tolylendiamin}}{NH_2C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}} =$$

$$N_3H + \underset{\text{Hippur-m-Tolylendiamid.}}{C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}}.$$

Hippuranilid, $C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_5$.

Dieser Körper scheidet sich aus der ätherischen Lösung in schön ausgebildeten Nadeln nach einigen Stunden ab. Dieselben wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,1007 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2604 Grm. CO_2 und 0,0509 Grm. H_2O; entsprechend 0,0710 Grm. C und 0,0056 Grm. H.

0,1688 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,4 Ccm. N, bei 9° und 748 Mm.; entsprechend 0,0194 Grm. N.

2. 0,1365 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3547 Grm. CO_2 und 0,0701 Grm. H_2O; entsprechend 0,0967 Grm. C und 0,0079 Grm. H.

0,1585 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 751 Mm. 16,0 Ccm. N; entsprechend 0,0179 Grm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_{15}	180	70,87 C	70,52 C	70,88 % C
H_{14}	14	5,47 H	5,61 H	5,71 „ H
N_2	28	11,02 N	11,50 N	11,29 „ N
O_2	32	12,64 O	12,37 O	12,12 „ O
M	254	100,00	100,00	100,00 % .

Derselbe Körper entstand durch anhaltendes Kochen von Hippursäure mit Anilin unter Wasserabspaltung.

$$C_6H_5CONHCH_2COOH + NH_2C_6H_5 = C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_5 + H_2O.$$

Hippursäure — Hippuranilid.

Die auf letzterem Wege erhaltene Substanz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol denselben Schmelzpunkt 208,5°.

0,1945 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20,5° und 751 Mm. 19,4 Ccm. N; entsprechend 0,02176 Grm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden:
N_2	28	11,02 N	11,19 % N.

Hippuranilid, welches meines Wissens noch nicht dargestellt worden ist, krystallisirt aus heissem Weingeist in centimeterlangen, glänzenden Prismen, welche bei 208,5° schmelzen. Die Krystalle lösen sich leicht in heissem Eisessig oder Alkohol, wenig in kaltem Alkohol oder Aether, nicht in kaltem Wasser.

Nitrosohippuranilid, $C_6H_5CONHCH_2CON(NO)C_6H_5$.?

Dieses Nitrosamin wurde aus nach beiden Methoden gewonnenem Hippuranilid durch Einwirkung von salpetriger Säure dargestellt.

Hippuranilid wird in Eisessig gelöst und so lange Salpetrigsäuregas eingeleitet, bis die kalt gehaltene Flüssigkeit sich grün färbt.

Die Lösung wird in viel Wasser gegossen, worauf sich das Nitrosamin als fast farbloser Niederschlag ausscheidet, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet ein schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver darstellt. Dieses Nitrosamin lässt sich, wie Nitrosoacetanilid[1]), nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. In Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht, in Wasser unlöslich. Die Krystalle färben sich

[1]) Ber. 9, 463.

schon unter 100° dunkelgelb, schmelzen aber erst zwischen 195° und 197°. Sie zeigen sehr schön Liebermann's Reaction. Die Substanz wurde nicht analysirt.

Hippur-p-Toluilid, $C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_4CH_3$

fällt aus der ätherischen Lösung von Hippurazid und p-Toluidin alsbald als weisses Krystallpulver aus, welches aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird.

0,1095 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2866 Grm. CO_2 und 0,0606 Grm. H_2O; entsprechend 0,0782 Grm. C und 0,0067 Grm. H.

0,2085 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 744 Mm. 19,2 Ccm. N; entsprechend 0,0223 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:		Gefunden:
C_{16}	192	71,64 C	71,38 % C
H_{16}	16	5,97 H	6,15 „ H
N_2	28	10,45 N	10,70 „ N
O_2	32	11,94 O	11,77 „ O
M	268	100,00	100,00 % .

Hippur-p-Toluilid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche in Wasser, kaltem Alkohol oder Aether äusserst schwer, in heissem Alkohol, noch mehr in warmem Eisessig leichter löslich sind.

Hippur-p-Toluylendiamid,

$$C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}.$$

Dieser Körper, ganz wie die vorigen erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol in schwach gelbgefärbten, glänzenden Blättern, welche bei 205° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie beim Hippur-p-Toluilid.

0,1467 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18,5° und 747,5 Mm. 19,7 Ccm. N; entsprechend 0,0225 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3O_2$:		Gefunden:
N_3	42	14,84 N	15,21 % N.

Hippurazid und Hydrazine.

Hydrazine wirken auf Hippurazid in zweierlei verschiedener Weise ein.[1]) Die stärker basischen verhalten sich dem Azid gegenüber vollständig wie Ammoniak oder Alkalien. Ebenso

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 292.

wirken auch die primären Acidylhydrazide, $R.CONHNH_2$; nur nicht wenn dieselben in Acetonlösung, also in Gestalt ihrer Condensationsprodukte mit Aceton, mit Hippurazid zur Reaction gelangen. In diesem letzteren Falle entstehen unter Umlagerung und Stickstoffentwicklung Derivate des Semicarbazids $CO\begin{<}NH_2\\NHNH_2\end{>}$. So entsteht z. B. aus Benzhydrazid und Hippurazid im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CON_3 + C_6H_5CONHNH_2 = N_2 + CO\begin{<}NH(CH_2NHCOC_6H_5)\\NHNH(COC_6H_5)\end{>}$$

Hippurazid — Benzhydrazid — Hippenylbenzoylsemicarbazid

das sogenannte Hippenylbenzoylsemicarbazid.

Die Einwirkung der Säurehydrazide auf die Azide in Acetonlösung habe ich in der neueren Zeit ausführlich mit Hrn. Hofmann im hiesigen Laboratorium studirt. Es wird darüber in der Abhandlung XIII „Ueber die Säurehydrazide und Azide" berichtet werden.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und Acethydrazid wurde das Anfangs dieser Abhandlung schon beschriebene Hippurhydrazid, resp. Derivate desselben gewonnen. Die Letzteren, das symm. Hippuracetylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHNHCOCH_3$, und das symm. Hippurphenylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHNHC_6H_5$, sind dort bereits beschrieben worden.[1])

Auch diese Reactionen gehen leicht in der Kälte in ätherischer Lösung vor sich.

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{Hydrazinhydrat}}{N_2H_4.H_2O} =$$
$$H_2O + N_3H + \underset{\text{Hippurhydrazid.}}{C_6H_5CONH.CH_2CONHNH_2}.$$

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{NH_2NHC_6H_5} = N_3H +$$
$$\underset{\text{Hippurylphenylhydrazin.}}{C_6H_5CONHCH_2CONHNH.C_6H_5}.$$

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + \underset{\text{Acethydrazid}}{NH_2NHCOCH_3} = N_3H +$$
$$\underset{\text{Hippurylacetylhydrazin.}}{C_6H_5CONHCH_2CONHNHCOCH_3}.$$

[1]) Seite 247—251.

Das nach der ersten Gleichung gewonnene Hippurhydrazid konnte durch salpetrige Säure wieder in das beschriebene Hippurazid übergeführt werden.

Derivate, welche Hippurazid unter Abspaltung von Stickstoff liefert.

Der Verlauf dieser Reactionen war beim Hippurazid nicht so einfach festzustellen, wie beim Benzazid. Die hier beschriebenen Versuche wurden ausgeführt, ehe bekannt war, dass die Azide, wenn sie auf andere Körper unter Stickstoffentwicklung reagiren, eine wesentliche Umlagerung erfahren.[1]) Daher findet sich in den folgenden Mittheilungen noch manches Unvollständige, welches später ergänzt werden muss.

Durch das genau erforschte Verhalten des Benzazids gegen Wasser, Alkohol oder Halogene[2]) ist aber auch dasjenige des Hippurazids gegen diese Körper aufgeklärt; nur ist das Hippurazid als fettes Säureazid mit einem sehr complicirt zusammengesetzten Säureradical noch viel empfindlicher gegen alle Angriffe, wie das Benzazid. Man bedenke, dass das analoge Hippursäurechlorid, $C_6H_5CONHCH_2COCl$, überhaupt nicht hat dargestellt werden können. Scheinbar reagirt Hippurazid mit den Repräsentanten fast aller Körperklassen, ausser den schon beschriebenen, unter Stickstoffentwicklung. Es entstehen fast immer gut krystallisirte Produkte; doch bleibt in vielen Fällen noch festzustellen, ob diese Substanzen Verbindungen der Componenten sind, oder ob dieselben durch alleinige Umänderung des Hippursäuremoleküls entstehen.

In den meisten näher untersuchten Fällen, in welchen Hippurazid unter Stickstoffentwicklung reagirt, hat das Produkt eine Umlagerung erlitten, indem, wie in der ersten Abhandlung: „Ueber die Säurehydrazide und Azide“ angegeben wurde[3]), das mit der Carbonylgruppe verbundene Stickstoffatom des Stickstoffwasserstoffrestes $(N_3)'$ sich zwischen das Carbonyl und den Kern begiebt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 289 ff.
[2]) Ber. **27**, 778. Dies. Journ. [2] **52**, 211—216.
[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 289 ff.

Hippurazid und Wasser.

Dihippenylharnstoff, $CO\begin{<}NHCH_2NHCOC_6H_5\\NHCH_2NHCOC_6H_5\end{>}$.[1])

Digerirt man ganz reines Hippurazid mit Wasser am Rückflusskühler, so tritt schon bei gelindem Erwärmen Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure auf. Man kocht so lange am Rückflusskühler, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, saugt die heisse Flüssigkeit schnell von dem unlöslich bleibenden Rückstande ab, und kocht den letzteren einige Mal mit heissem Wasser auf. Der weisse Körper ist Dihippenylharnstoff von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}C_6H_5CONHCH_2NH\\C_6H_5CONHCH_2NH\end{matrix}\Big\rangle CO.$$

Dihippenylharnstoff entsteht aus Hippurazid nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5CONHCH_2CON_3 + H_2O = \begin{matrix}C_6H_5CONHCH_2NH\\C_6H_5CONHCH_2NH\end{matrix}\Big\rangle CO + 2N_2 + CO_2.$$

Hippurazid — Dihippenylharnstoff.

0,2621 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6090 Grm. CO_2 und 0,1343 Grm. H_2O; entsprechend 0,1660 Grm. C und 0,0149 Grm. H.

0,2615 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 759 Mm. 38,6 Ccm. N; entsprechend 0,0449 Grm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4O_3$:		Gefunden:
C_{17}	204	62,5 C	63,3 % C
H_{18}	18	5,5 H	5,6 „ H
N_4	56	17,2 N	17,2 „ N
O_3	48	14,8 O	13,9 „ O
M	326	100,0	100,0 %.

Dihippenylharnstoff krystallisirt in mikrokrystallinen, farblosen Nädelchen, welche bei 246° schmelzen und in Wasser fast unlöslich sind. Von heissem Alkohol wird die Verbindung leichter aufgenommen, noch mehr von Eisessig. Aus letzterem Mittel wird Dihippenylharnstoff zweckmässig umkrystallisirt.

Dihippenylharnstoff zerfällt durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohre bei 120° nach der Gleichung:

---

[1]) Das umgelagerte Radical der Hippursäure, $(C_6H_5CONHCH_2NH)'$, soll, um Weitläufigkeiten zu vermeiden, „Hippenyl" genannt werden.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CONHCH_2NH \\ C_6H_5CONHCH_2NH \end{matrix}\right\rangle CO + 4HCl + 5H_2O =$$

Hippenylharnstoff

$$2C_6H_5COOH + 4NH_4Cl + CO_2 + 2HCHO$$

in Benzoësäure, Chlorammonium, Kohlensäure und Formaldehyd. Der Formaldehyd scheint bei der Einwirkung der conc. Salzsäure in einen chloroformähnlichen Körper überzugehen; der Röhreninhalt riecht stark nach Chloroform. Kocht man dagegen Dihippenylharnstoff mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Formaldehyd in Strömen.

Die übrigen Spaltungsprodukte konnten leicht identificirt werden und lassen keinen Zweifel darüber, dass Dihippenylharnstoff die angegebene Constitution besitzt.

Durch Spaltung mit Säuren muss zunächst Methylendiamin, $CH_2(NH_2)_2$, entstehen; durch weitere Aufnahme von Wasser zerfällt die Base, wie zu erwarten, spontan in 2 Mol. Ammoniak und Formaldehyd.

Hippenylcarbanil, $C_6H_5CONHCH_2N:CO$. (?)

Hippurazid bildet beim Kochen mit Wasser noch einen zweiten Körper, welcher in heissem Wasser leichter löslich ist und aus den heissen Filtraten von dem fast unlöslichen Dihippenylharnstoff beim Erkalten sich krystallinisch abscheidet. Die farblose Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Eisessig gereinigt. Schmelzp. 233°.

0,1295 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2966 Grm. CO_2 und 0,0621 Grm. H_2O; entsprechend 0,0808 Grm. C und 0,0069 Grm. H.

0,0849 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 6° und 759 Mm. 10,8 Ccm. N; entsprechend 0,01312 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$:		Gefunden:
C_9	108	61,36 C	61,34 % C
H_8	8	4,54 H	5,33 „ H
N_2	28	15,90 N	15,47 „ N
O_2	32	18,20 O	17,86 „ O
M	176	100,00	100,00 % .

Dieser Körper ist vielleicht als das Carbanil der Hippursäure, $C_6H_5CONHCH_2NCO$, wahrscheinlicher als ein Polymeres desselben zu betrachten und entsteht aus der sich zunächst beim Kochen von Hippurazid mit Wasser bildenden

Hippurcarbaminsäure, $C_6H_5CONHCH_2NHCOOH$, unter Wasserabspaltung.[1]) Dieses Hippenylcarbanil ist jedenfalls viel beständiger als das eigentliche Phenylcarbanil, $C_6H_5N:CO$, welches aus Benzazid durch Einwirkung von Brom entsteht[2]), aber beim Kochen mit Wasser sofort Diphenylharnstoff und Kohlensäure liefert.

Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt Hippenylcarbanil leicht im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippenylcarbanil}}{C_6H_5CONHCH_2.N:CO} + 3H_2O = C_6H_5COOH + 2NH_3 + HCHO + CO_2$$

in Benzoësäure, Ammoniak, Formaldehyd und Kohlensäure.

Körper $C_9H_8N_2O$.

Durch Kochen von Hippurazid mit Wasser entsteht noch ein dritter, leichter löslicher Körper, welcher 1 Mol. Wasser weniger enthält als das beschriebene Carbanil und durch Eindampfen der Mutterlaugen des letzteren erhalten werden kann. Er bleibt als gelbliches Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Substanz ist in Alkohol, wie in Eisessig leicht löslich und kann daraus durch wenig Wasser wieder krystallinisch gefällt werden. Die Krystalle schmelzen bei 98° und zersetzen sich über 100° unter Gasentwicklung. Die wiederholt ausgeführten Analysen stimmten sehr annähernd auf die Formel $C_9H_8N_2O$.

Die Constitution dieser Verbindung ist noch nicht aufgeklärt.

Zersetzung von Hippurazid ohne den Eingriff eines fremden Körpers.

Ganz reines trocknes Hippurazid giebt beim Verpuffen, oder beim Erhitzen in einem heissen, indifferenten Medium nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} = C_9H_8N_2O + N_2 + H_2O$$

unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser einen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8N_2O$, welcher vielleicht mit der eben beschriebenen Verbindung $C_9H_8N_2O$, welche sich in den

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 290. [2]) Das. 52, 215.

Mutterlaugen bei der Zersetzung des Azids mit Wasser vorfindet, identisch ist. Besser als durch Verpuffen erhält man dieselbe Substanz durch Kochen von Hippurazid mit absolutem Benzol.

1. Hippurazid wird in kleinen Mengen in Reagirröhren vorsichtig über der Flamme bis zum Verpuffen erhitzt. Die Rückstände werden mit kaltem Alkohol aufgenommen, von Spuren unlöslicher Substanzen abfiltrirt und vereinigt. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt, bis Trübung erfolgt und stehen gelassen, worauf sich die gesuchte Substanz krystallinisch abscheidet. Schmelzp. 98°.

2. Hippurazid wird mit ziemlich viel absolutem Benzol einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht, wobei schliesslich alles in Lösung geht. Nach dem Erkalten scheidet sich die Substanz in prächtigen, farblosen Blättern vom Schmelzp. 98° aus.

0,3377 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 743 Mm. 46,6 Ccm. N; entsprechend 0,05406 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_6N_2O$:			Gefunden:
N_2	28	15,91 N	16,00 % N.

Die Constitution dieses Körpers $C_9H_6N_2O$ ist ebenfalls noch nicht aufgeklärt.

Hippurazid und Alkohole.[1])

Hippurazid und Alkohole reagiren nach der allgemeinen Gleichung mit einander:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CO.N_3} + R.OH = \underset{\text{Hippenylurethan.}}{C_6H_5CO.NHCH_2.NH.CO_2R} + N_2.$$

Es entstehen die betreffenden Hippenylurethane unter Stickstoffentwicklung durch Umlagerung. Diese Körper zeigen ganz entsprechende Eigenschaften wie die bekannten Phenylurethane, welche aus Benzazid und Alkoholen entstehen (XXXIa). Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig, destilliren fast unzersetzt und werden von Säuren oder Alkalien verhältnissmässig schwierig angegriffen. Im Rohre zerfallen sie durch Salzsäure bei 100° im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippenylurethan}}{C_6H_5CONHCH_2NHCO_2.R} + 3H_2O = C_6H_5COOH + 2NH_3 + HCHO + CO_2 + R.OH$$

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 50, 290 u. 52, 214; Ber. 27, 779.

in Benzoësäure, das sich spontan in Ammoniak und Formaldehyd umsetzende Methylendiamin, $CH_2(NH_2)_2$, Kohlensäure und den betreffenden Alkohol.

Das allgemeine Verfahren zur Darstellung dieser Körper ist folgendes:

Hippurazid wird mit einem Ueberschuss des absoluten betreffenden Alkohols am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die alsbald stürmisch auftretende Gasentwicklung vollständig beendet ist. Das Gas besteht aus Stickstoff, durch minimale Spuren von Kohlensäure und Stickstoffwasserstoff verunreinigt. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch so viel Alkohol zugesetzt, bis das in der Hitze zum Theil schon ausgeschiedene Produkt durch Kochen wieder in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden die krystallinisch ausgeschiedenen Substanzen abgesaugt, durch Eindampfen der Mutterlaugen noch weitere Mengen an Substanz gewonnen und alles aus verdünntem Alkohol ein bis zwei Mal umkrystallisirt.

Hippenyläthylurethan, $C_6H_5CONHCH_2NHCO_2C_2H_5$.

Aus 5 Grm. Hippurazid wurden nahezu 5 Grm. an reiner Substanz erhalten. Die Ausbeute ist demnach fast die berechnete.

0,1398 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3050 Grm. CO_2 und 0,0813 Grm. H_2O; entsprechend 0,0832 Grm. C und 0,0090 Grm. H.

0,1159 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10,5° und 757 Mm. 12,8 Ccm. N; entsprechend 0,0152 Grm. N.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$:			Gefunden:
C_{11}	132	59,46 C	59,49 % C
H_{14}	14	6,30 H	6,46 „ H
N_2	28	12,60 N	13,14 „ N
O_3	48	21,64 O	20,91 „ O
M	222	100,00	100,00 %.

Hippenyläthylurethan krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in prächtigen, farblosen Nadelbüscheln vom Schmelzp. 162°, welche leicht in heissem Alkohol, Benzol oder Eisessig, schwieriger in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser löslich sind. Die Substanz verhält sich wie eine Base, welche sich aus essigsaurer Lösung auf Zusatz von Natronlauge unverändert wieder abscheidet.

Hippenyläthylurethan destillirt fast unzersetzt. Das Destillat erstarrt zu sternförmig gruppirten Nadeln vom unveränderten Schmelzp. 162°. Kocht man es mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit, so entweichen Formaldehyd und Kohlensäure, die Substanz geht in Lösung. Aus letzterer krystallisirt Benzoësäure, und nach dem Neutralisiren mit Alkali entsteht viel Ammoniak.

Conc. alkoholische Kalilauge greift die Verbindung beim Kochen kaum an. Durch schmelzendes Aetzkali wird sie unter Ammoniakentwicklung und Bildung von benzoësaurem Salz zersetzt.

Hippenylmethylurethan, $C_6H_5CONHCH_2NHCO_2CH_3$.

Dieser Körper wird genau wie der vorige durch Kochen mit Methylalkohol erhalten. Er ist in seinen Eigenschaften der Aethylverbindung so ähnlich, dass ich die Körper anfangs für identisch hielt.

0,1350 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2861 Grm. CO_2 und 0,0700 Grm. H_2O; entsprechend 0,0780 Grm. C und 0,0077 Grm. H.

0,1121 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 752 Mm. 13,0 Ccm. N; entsprechend 0,0154 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:
C_{10}	120	57,69 C	57,79 % C
H_{12}	12	5,76 H	5,75 „ H
N_2	28	13,45 N	13,71 „ N
O_3	48	23,10 O	22,75 „ O
M	208	100,00	100,00 %.

Hippenylmethylurethan krystallisirt aus Benzol noch schöner als die Aethylverbindung in glänzenden Nadelbüscheln, welche ebenfalls bei 162° schmelzen.

Hippenylbenzylurethan,
$C_6H_5CONHCH_2NHCOOCH_2C_6H_5$,

analog den vorigen Verbindungen dargestellt, krystallisirt aus Benzol in verfilzten Nadeln, welche durch Reiben im Achatmörser ausserordentlich elektrisch werden, und ebenfalls bei 162° schmelzen.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind denjenigen der Methyl- und Aethylverbindung ähnlich. Im Allgemeinen ist die Substanz in den betreffenden Mitteln etwas schwerer löslich. Sie ist ebenfalls unzersetzt destillirbar.

0,2877 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,7107 Grm. CO_2 und 0,1558 Grm. H_2O; entsprechend 0,1937 Grm. C und 0,01731 Grm. H.

0,1654 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24,5° und 759 Mm. 15,0 Ccm. N; entsprechend 0,0167 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_3$:		Gefunden:
C_{16}	192	67,60 C	67,30 % C
H_{16}	16	5,63 H	6,01 „ H
N_2	28	9,86 N	10,13 „ N
O_3	48	16,91 O	16,56 „ O
M	284	100,00	100,00 %.

Hippurazid und Halogenalkyle.

Feuchtes Hippurazid ging beim Erwärmen mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler unter Abspaltung von Stickstoff und Jodwasserstoff in dasselbe Hippenylurethan über, welches man durch Einwirkung von Aethylalkohol auf das Azid gewinnt. Die Reaction vollzieht sich demnach wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CON_3 + H_2O + C_2H_5J = HJ + C_6H_5CONHCH_2NHCO_2C_2H_5.$$

Hippurazid — Hippenyläthylurethan.

Diese merkwürdige Reaction scheint dafür zu sprechen, dass dem feuchten Hippurazid vielleicht doch die Formel $C_6H_5CONHCH_2CONH.N_2.OH$ zukommt.

Nach gelindem Erwärmen ging die Reaction unter stürmischer Entwicklung von Jodwasserstoff und Stickstoff von selbst zu Ende. Das überschüssige Jodäthyl wurde abgeblasen, das krystallinisch abgeschiedene Produkt abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt. Schmelzp. 162°.

0,1864 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 762 Mm. 20,6 Ccm. N; entsprechend 0,0243 Grm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$:		Gefunden:
N_2	28	12,60 N	13,02 % N.

Bei diesen drei Urethanen zeigt sich die merkwürdige Thatsache, dass die Methyl-, Aethyl- und Benzylverbindung nahezu denselben Schmelzp. von 162° gemeinsam haben. Die Analysen schliessen jeden Zweifel darüber aus, dass die Körper wirklich, je nach dem eingetretenen Alkohol-Radical, verschieden zusammengesetzt sind. Einen ähnlichen Fall haben Curtius und Thun[1]) bei den Einwirkungsprodukten von Hydrazinhydrat

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 103.

auf Benzil beobachtet. Das durch zwei Hydrazigruppen substituirte Benzil zeigt nahezu denselben Schmelzpunkt, wie das einfach ersetzte.

Hippurazid und Halogene.

Die Einwirkung von Brom auf Hippurazid in Chloroformlösung verläuft wahrscheinlich analog der Einwirkung von Brom auf Benzazid[1]); es entsteht nach der Gleichung (XXXIc):

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + Br_2 = \underset{\text{Dibromhippenylcarbanil}}{C_6H_5CONHCH_2.N \vdots COBr_2} + N_2$$

das entsprechende Dibromhippenylcarbanil. Dasselbe ist nur in trocknem Zustande beständig.

Das analoge aus Hippurazid und Jod dargestellte Dijodhippenylcarbanil zerfällt spontan in Hippenylcarbanil und Jod.

$$\underset{\text{Dijodhippenylcarbanil}}{C_6H_5CONHCH_2N \vdots COJ_2} = \underset{\text{Hippenylcarbanil.}}{C_6H_5CONHCH_2N : CO} + J_2.$$

Dibromhippenylcarbanil, $C_6H_5CONHCH_2.N \vdots COBr_2$?

Trägt man Brom in die ätherische Lösung von Hippurazid ein, so fällt unter Stickstoffentwicklung alsbald ein Körper in silberglänzenden Blättern aus. Die mit Aether ausgewaschene und getrocknete Substanz ist vollkommen beständig. Aus ihrer wässrigen Lösung wird durch Silbernitrat schon in der Kälte Bromsilber gefällt. Durch Natronlauge wird aus der wässrigen Lösung ein farbloses Oel abgeschieden, welches sich im Ueberschuss wieder auflöst. Beim Erwärmen zersetzen Alkalien sowie Soda die Verbindung sehr schnell vollständig. Unter den Zersetzungsprodukten konnten Benzoësäure, Ammoniak und Brommetalle nachgewiesen werden.

Die prächtig krystallisirende Substanz ist leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer löslich in Aether. Die Analysen gaben Zahlen, welche nicht mit der erwarteten Formel überein stimmten.

Dijodhippenylcarbanil, $C_6H_5CONHCH_2NCOJ_2$.?

Durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf (nicht ganz reines) Hippurazid konnte kein der Bromverbindung entsprechendes Jodprodukt erhalten werden, sondern es entstand

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 290 u. **52**, 215.

dasselbe Hippenylcarbanil, $C_6H_5CONHCH_2N:CO$?, welches durch Einwirkung von Wasser auf Hippurazid (siehe S. 263) neben Hippenylharnstoff sich bildet. Die Reaction geht in der kalten ätherischen Lösung auf Zusatz von Jod unter Stickstoffentwicklung nur sehr allmählich vor sich. Das Produkt bildet feine Nädelchen, welche mit Aether gewaschen wurden, und war jodfrei.

0,1439 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 17° und 765 Mm. 19,8 Ccm. N; entsprechend 0,02313 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$:		Gefunden:
N_2	28	15,82 N	16,07 % N.

Nach neueren Versuchen wurde ganz reines Hippurazid von absolut ätherischer Jodlösung nach mehrstündigem Kochen kaum angegriffen. Benzazid wird durch ätherische Jodlösung ebenfalls nicht verändert.[1])

Hippurazid und Halogenwasserstoff.

Salzsaures Hippenylcarbanil, $C_6H_5CONHCH_2N \vdots COHCl$?

Durch Einwirkung von ganz trocknem Salzsäuregas auf die absolut ätherische Lösung des Hippurazids scheidet sich unter Stickstoffentwicklung nur sehr allmählich ein farbloser, krystallinischer Körper ab, welcher chlorhaltig und in Wasser leicht löslich ist. Das Halogen kann durch Silberlösung in der Kälte gefällt werden. Vielleicht ist die Substanz als die Verbindung von Salzsäure mit Hippenylcarbanil zu betrachten.

Hippurazid und Aldehyde.

Wird Hippurazid mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd am Rückflusskühler erwärmt, so tritt eine sehr lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Die Reaction wird durch Erwärmen zu Ende geführt, und der überschüssige Benzaldehyd abdestillirt. Der erstarrende Rückstand liefert nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ein farbloses Produkt in centimeterlangen Nadeln.

Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht aufgeklärt.

0,2595 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6762 Grm. CO_2 und 0,1414 Grm. H_2O; entsprechend 0,1753 Grm. C und 0,0157 Grm. H.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **50**, 291 u. **52**, 215.

0,1769 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 766 Mm. 17,3 Ccm. N; entsprechend 0,0197 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_3$:		Gefunden:
C_{16}	192	68,0 C	67,5 % C
H_{14}	14	5,0 H	6,0 „ H
N_2	28	10,0 N	11,1 „ N.

Auch Paraldehyd wirkt auf Hippurazid unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines gut krystallisirten Produktes ein, welches noch nicht näher untersucht wurde.

Hippurazid und Säureamide.

Die gut krystallisirten Substanzen, welche durch die Einwirkung von Benzamid und Acetamid in Acetonlösung auf Hippurazid unter Stickstoffentwicklung erhalten wurden, entstehen vielleicht im Sinne der Gleichung, z. B.:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + C_6H_5CONH_2 = \begin{matrix} C_6H_5CONHCH_2NH \\ C_6H_5CONH \end{matrix}\!\!>\!CO + N_2$$

und wären dann als substituirte Harnstoffe aufzufassen.

Diese Verbindungen bedürfen noch der näheren Untersuchung, zumal die Analysen nicht die erwarteten Resultate gaben.

Auch **Säureester,** Benzoëester wie Essigester, lieferten beim Kochen mit Hippurazid krystallinische Produkte unter Stickstoffentwicklung. Ebenso wirkt **Essigsäureanhydrid** unter Stickstoffentwicklung auf Hippurazid ein. Es entsteht eine gut krystallisirte Substanz.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht der ausgezeichneten Unterstützung zu gedenken, welche mir mein früherer Assistent, Hr. Dr. Hans Lang bei diesen Untersuchungen geleistet hat. Ebenso habe ich mich bei einzelnen Versuchen der sachkundigen Hülfe des Hrn. Assistenten Dr. R. Radenhausen zu erfreuen gehabt. Beiden Herren sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Kiel, im Juli 1894.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

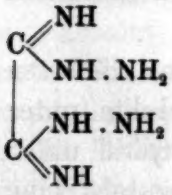
34. Zusätze und Berichtigungen zu den Abhandlungen Nr. 19, 21, 23—27;

von

Th. Curtius.

1. Zu Nr. 19 „Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat“ von Th. Curtius und G. M. Dedichen.[1])

Bei der Beschreibung der Einwirkung von Cyan auf Hydrazinhydrat[2]) haben die Verfasser übersehen, dass bereits früher A. Angeli[3]) durch diese Reaction eine krystallisirte Verbindung $C_2H_8N_6$ erhalten hatte, welche mit Aldehyden und Ketonen energisch reagirte und mit salpetriger Säure wahrscheinlich Tetrazol lieferte. Der Körper $C_2H_8N_6$ ist also zweifellos mit der von den Verfassern als Carbohydrazimin



erkannten Substanz identisch.

Die Produkte der Einwirkung von Nitrilen auf Hydrazinhydrat, sogenannte Hydrazicarbimine[4]), sind falsch gedeutet worden. Dieselben enthalten zwei Wasserstoffatome weniger und sind identisch mit den von Pinner entdeckten Isodihydrotetrazinen.[5]) Die von den Verfassern gegebenen Analysen sowohl, wie die Beschreibung der Eigenschaften der Körper, welche namentlich durch Säuren oder Alkalien kein Ammoniak mehr abspalten, stimmen mit den Angaben Pinner's über die Isodihydrotetrazine überein.

A. Purgotti hat in einer Abhandlung: „Sulla 2,4-dinitro-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 241.
[2]) Das. S. 253.
[3]) Gazz. chim. 23, 2, 101—104.
[4]) Dies. Journ. [2] 50, 255 ff.
[5]) Ber. 22, 3274.

fenilidrazina e sulla picril-idrazina e loro derivati“[1]) einen grossen Theil der Substanzen beschrieben, welche sich in der Abhandlung von Curtius und Dedichen vorfinden. Herr Purgotti wünscht die Priorität seiner Arbeiten ausdrücklich[2]) zu wahren. Er befindet sich aber hierbei im Irrthum. Die Abhandlung von Curtius und Dedichen lag 6 Tage eher mit dem gesammten experimentellen Material im Drucke öffentlich vor, als die erste vorläufige Mittheilung von Purgotti über das Picrylhydrazin, welches nur einen Theil seiner Untersuchungen bildete, veröffentlicht wurde. Herr G. M. Dedichen vertheidigte am 9. März 1894 öffentlich zu Kiel seine gedruckte Dissertation: „Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat“[3]); am 15. März erschien die vorläufige Mittheilung Purgotti's: „Sull azione dell' idrato d'idrazina sul chloruro di picrile“.[4]) Im übrigen aber sind beide Abhandlungen auf Grund total verschiedener Gesichtspunkte unternommen und ausgeführt worden.

2. Zu Nr. 21. Ueber das Benzhydrazid[5]) von G. Struve.

Der Verfasser konnte das Benzoylhydrazon des Acetessigesters nicht erhalten. Dasselbe kann auf folgende Weise dargestellt werden.

Benzoylhydrazinacetessigester, $\begin{matrix} CH_3C.CH_2CO_2C_2H_5 \\ \| \\ N.NHCOC_6H_5 \end{matrix}$.

Wenn man Benzhydrazid mit wenig überschüssigem Acetessigester in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, so kann deutlich die Bildung von Wassertropfen in der zähflüssigen Masse wahrgenommen werden. Nach dem Erkalten erstarrt das Produkt jedoch nicht, sondern bleibt auch nach Tage langem Stehen im Exsiccator flüssig; erst nach mehreren Wochen

[1]) Gazz. chim. 24, 1, 554—584.
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 111.
[3]) Druck von Schmidt u. Klaunig.
[4]) Gazz. chim. 24, 1, 112—116.
[5]) Dies. Journ. [2] 50, 309.

war die Masse in einen festen Kuchen verwandelt. Derselbe wurde zerkleinert und auf Thon gebracht, worauf die Substanz bald ihre schmierige Beschaffenheit verlor. In Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löst sich diese Verbindung leicht, schwieriger in Schwefelkohlenstoff und gar nicht in Wasser. Beim Verdunsten ihrer Lösung bleibt sie als schmierige Masse zurück, sogar aus der Lösung in verdünntem Alkohol scheidet sie sich bei -15° als Oel aus. Ein Umkrystallisiren war daher unmöglich; jedoch stimmte die Analyse des rohen Produktes vom Schmelzp. gegen 60° auf Benzoylhydrazinacetessigester.

0,2008 Grm gaben, mit CuO verbrannt, 19,0 Ccm. N bei 14° und 770 Mm.; entsprechend 0,02265 Grm. N.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_3$:			Gefunden:
N_2	28	11,29 N	11,30 N.

In Säuren und Alkalien löst sich Benzoylhydrazinacetessigester nicht, wird aber bei längerem Stehen damit, schneller beim Erwärmen, in Benzhydrazid und Acetessigester gespalten.

3. Zu Nr. 25. Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide von O. Trachmann.[1])

Darstellung und Verhalten des m-Nitrobenzoylacetessigesters[2]), $\begin{matrix} CH_3CCH_2CO_2C_2H_5 \\ \| \\ N.NHCOC_6H_4(NO_2) \end{matrix}$.

m-Nitrobenzhydrazid wird mit wenig mehr als der berechneten Menge Acetessigester in einem Kölbchen 2—3 Stunden lang auf schwach kochendem Wasserbade erhitzt. Die gebildete Schmiere erstarrt nach dem Erkalten beim Umrühren; sie wird zerkleinert und mit Wasser ausgekocht, bis das anfangs am Boden liegende Oel gelöst ist, und nur noch feste Produkte ungelöst geblieben sind. Die wässrige Lösung wird heiss filtrirt. Der Rückstand liefert durch Umkrystallisiren aus Alkohol m-Di-Nitrobenzoylhydrazin vom Schmelzp. 238°. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich anfangs ein Oel aus. Sobald aber die Abscheidung fester Produkte beginnt, giesst man die

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 165. [2]) Das. S. 175.

Lösung von dem Bodensatz ab. Aus der Lösung fällt nun reiner m-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester vom Schmelzp. 106° aus. Das zuerst abgeschiedene Oel wird in wenig heissem Alkohol gelöst, und von dem rückständigen, festen Körper abfiltrirt. Darauf werden die Filtrate verdampft, und aus dem Rückstande durch die oben angegebene Behandlung mit Wasser noch weitere Mengen reinen m-Nitrobenzoylhydrazinacetessigesters gewonnen. Die gesammte Ausbeute betrug 45% der Theorie.

0,1190 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,0 Ccm. N bei 14,0° und 748 Mm.; entsprechend 0,01732 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3O_6$:		Gefunden:
N_3	42	14,33 N	14,55 N.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird diese Verbindung in ihre Componenten zerlegt. m-Nitrobenzhydrazid wurde nachgewiesen als Benzalverbindung vom Schmelzp. 203°.[1]) Die von Trachmann angegebene Gas-(Stickstoff-)entwicklung beim Neutralisiren der alkalischen Lösung, findet nicht statt[2]); beim Erwärmen tritt jedoch in Folge überschüssiger Säure eine lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, welche von der Zersetzung des Acetessigesters herrührt.

Versuche, m-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester durch Stehenlassen mit conc. Ammoniak in ein Pyrazolonderivat überzuführen[3]), misslangen. Die Verbindung blieb grössten Theils unverändert; nebenbei entstanden geringe Mengen m-Di-Nitrobenzoylhydrazin.

4. Zu Nr. 23. „Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung“[4]) von Th. Curtius und Nr. 24 „Ueber das Pyrazolin und einige seiner Derivate[5])“ von F. Wirsing.

Ich bin von berufener Seite in dankenswerther Weise darauf aufmerksam gemacht worden, dass in diesen Abhandlungen der historischen Beziehungen zu analogen, früher ausgeführten Reactionen mit Phenylhydrazin nicht gedacht worden

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 172. [2]) Das. S. 167.
[3]) Ann. Chem. **283**, 1.
[4]) Dies. Journ. [2] **50**, 508. [5]) Das. S. 531.

ist. Ich bemerke daher an dieser Stelle ausdrücklich, dass die in jenen Abhandlungen beschriebenen Reactionen nicht den geringsten Anspruch auf Originalität besitzen, sondern nur „Uebertragungen“[1]) der von Emil Fischer und seinen Schülern entdeckten Reactionen mit Phenylhydrazin auf das nicht substituirte Hydrazin bedeuten.

Von sämmtlichen, in den Abhandlungen 23 und 25 durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetessigsäure, Benzoylessigsäure, Acetbernsteinsäure, Diacetbernsteinsäure, Lävulinsäure, β-Benzoylisobernsteinsäure, β-Benzoylpropionsäure, Akroleïn und Mesityloxyd erhaltenen und beschriebenen Derivaten des Pyrazolons, Dipyrazolons, Pyridazinons und Pyrazolins sind am Stickstoff phenylirte Verbindungen bereits früher mittelst Phenylhydrazin dargestellt worden. Diese Untersuchungen sind zu bekannt geworden, als dass es an dieser Stelle noch eines genauen Verzeichnisses der betreffenden Publicationen zu bedürfen schiene.

5. Zu Nr. 26. „Ueber einige Hydrazide ein- und zweibasischer Säuren der Fettreihe“[2]) von G. Schöfer und N. Schwan und Nr. 27 „Ueber substituirte Glycolsäureester und das Glycolhydrazid“[3]) von Th. Curtius und N. Schwan.

Das in diesen Abhandlungen unvollständig wiedergegebene Verhalten der betreffenden Hydrazide gegen Salpetrigsäure ist durch die VII. Abhandlung „Ueber Hydrazide und Azide organischer Säuren“ und zwar „Ueber Benzazid und einige Säureazide der Fettreihe“[4]) vorläufig genügend ergänzt worden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 508; vergl. auch **52**, 24—44.
[2]) Das. **51**, 180. [3]) Das. S. 353. [4]) Das. **52**, 210.

Zur Bestimmung der chemischen Attractions-Geschwindigkeit;

von

Nic. Teclu.

In meinen Mittheilungen[1]), die Kennzeichnung der Flamme betreffend, wurde auf den Umstand hingewiesen, dass die jeweilige Stellung der beweglichen Flamme die Resultirende ist aus der Ausströmungsgeschwindigkeit des Luft enthaltenden Gasgemenges und der Verbrennungsgeschwindigkeit desselben. Diese Erscheinung wurde weiter verfolgt. Es schien nicht ausgeschlossen, unter geeigneten Bedingungen, auf Grund der bekannten Stromgeschwindigkeit eines an einer Stelle brennenden Gases die Bewegungsgrösse bestimmen zu können, welche die kleinsten Stofftheilchen erlangen, um mit einander zu verbrennen. Ein Gasgemenge von der erwähnten Beschaffenheit verbrennt, einmal angezündet, ununterbrochen weiter, weil die Verbrennungstemperatur der nach der Entzündung vor sich gehenden Verbrennung die Entzündungstemperatur für die zunächst benachbarten brennbaren Stofftheilchen hervorbringt und sich dieser Vorgang schneller oder langsamer wiederholt, solange das Gasgemenge nachströmt. Die Bewegung der Flamme, welche die Verbrennungsgeschwindigkeit zum Ausdruck bringt, wird sowohl durch die Fortpflanzung der anfänglich zugeführten Entzündungstemperatur, als auch durch die stattfindende Verbrennung verursacht, denn es kann, nachdem das Gasgemenge entzündet wurde, nur nach vorhergegangener Verbrennung die Entzündungstemperatur neuerdings wirksam werden. Demnach wird die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Flamme bewegt, von der Fortpflanzung der Entzündungstemperatur und jener der Verbrennung abhängen. Nachdem aber ein brennbares Gasgemenge durch einen elektrischen Funken entzündet wird und letzterer nur unendlich kurze Zeit, nach Wheaststone weniger als $^1/_{1152000}$ Secunde währt, so wird die Geschwindigkeit, mit welcher das Gasgemenge abbrennt, im Wesentlichen nur von der Zeitdauer abhängen,

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 246 u. **52**, 145.

innerhalb welcher sich der Verbrennungsprocess vollzieht. Es wird somit, sofern das Gasgemenge nur aus den zur Verbrennung erforderlichen, äquivalenten Gasmengen besteht und auch keine Bewegungshemmnisse auftreten, die Stellung der Flamme im strömenden Gasgemenge in einem bestimmten Verhältnisse zu jenem Zeitmaasse stehen, welches die mit einander verbrennenden Atome benöthigen, um sich gegenseitig bis zu ihrer chemischen Vereinigung zu nähern. Die im Innern einer Röhre auftretende Flamme eignet sich jedoch nicht zu solchen Bestimmungen, namentlich ihre erhöhte Temperatur und die sich bildenden Verbrennungsprodukte beeinflussen die Ausströmungs- und Verbrennungs-Geschwindigkeit des Gasgemenges; die Flamme an der Röhrenmündung bietet dagegen diesbezüglich sichere Anhaltspunkte. Strömt beispielsweise aus einer Röhre Knallgas in die Luft und wird dasselbe entzündet, dann schlägt die Flamme entweder ein, oder sie hebt sich von der Röhre ab, oder sie brennt dauernd auf der Mündung derselben fort, je nachdem die Ausflussgeschwindigkeit des Knallgases kleiner oder grösser ist als seine Verbrennungsgeschwindigkeit, oder die beiden entgegengesetzten Bewegungen einander gleich geworden sind. Im letzteren Falle, wo die störenden Bewegungshemmnisse beseitigt erscheinen, ist die Stellung der Flamme immer noch durch eine combinirte Wirkung verschiedener Ursachen bedingt, und es besteht noch keine directe Beziehung zwischen der Stromgeschwindigkeit des Gasgemenges und der Bewegung des einzelnen Atomes, welches eben die chemische Verbindung mit einem andern eingeht. Wird aber die Ausströmungsgeschwindigkeit gemessen, welche der Wasserstoff oder Sauerstoff erlangt, wenn an der Mündung der Röhre der ausströmende Wasserstoff in einer Sauerstoff-Atmosphäre oder der ausströmende Sauerstoff in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit gleichbleibender Flamme fortbrennt, dann entspricht das sich ergebende Maass der Ausströmungsgeschwindigkeit der chemischen Attractions-Geschwindigkeit des Wasserstoffs zum Sauerstoff oder umgekehrt, des Sauerstoffs zum Wasserstoff.

Nach dieser Methode wurden Bestimmungen mit einem kupfernen Compressions-Apparate ausgeführt, welcher bei einem Fassungsraume von 8270 Ccm. die Verdichtung mit Wasserdruck ermöglichte; derselbe, ausgestattet mit Wasserstands-

anzeiger, Sicherheitsventil, Manometer, Wasserabfluss- und Zufluss-Rohr und einem Gasausfluss-Rohre hatte auch die Einrichtung, dass letzteres mit einem Hahne versehen in eine Spitze mündete, deren Oeffnungs-Durchmesser 0,291 Mm. betrug. Es wurde zunächst der Versuch gemacht, die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei Verbrennung desselben an der Luft zu bestimmen. Zu diesem Zwecke kam reiner Wasserstoff in Verwendung, mit welchem der Compressions-Apparat gefüllt und das Gas einem Drucke von etwa 300 Mm. Quecksilber ausgesetzt wurde. Bei langsamem Oeffnen des Hahnes entzündet, brannte das ausströmende Wasserstoffgas mit der ihm charakteristischen Flamme. Es ist unter solchen Umständen die Ausflussöffnung des Hahnes kleiner als jene der Röhrenspitze und deshalb die ausströmende Gasmenge eine verhältnissmässig kleine. Aus diesem Grunde füllt sich der Röhrentheil zwischen dem Hahne und der Röhrenmündung nur allmählich an, und das ausströmende Gas dringt mit entsprechend geringer Geschwindigkeit in die Luft. Wird der Hahn aber vollständig aufgemacht, so ist seine Oeffnung grösser als jene der Röhrenmündung und die Ausflussgeschwindigkeit des Wasserstoffes wird dann grösser als seine Verbrennungsgeschwindigkeit mit dem verdünnten Sauerstoff der Luft; die Flamme hebt sich von der Röhrenmündung ab und erlischt sofort. Sie kann nämlich in der Richtung des Stromes fortschreitend nicht weiter brennen, da der ausströmende Wasserstoff sich nach allen Seiten ausbreitet und mit der umgebenden Luft bald ein nicht mehr entflammbares Gasgemenge bildet. Bringt man dicht unter das ausströmende Gas, etwa 1 Cm. von der Röhrenmündung entfernt, eine kleine Leuchtgasflamme an, dann bemerkt man im Gasstrom über der Flamme eine unbewegliche Feuererscheinung, die an Intensität in demselben Verhältnisse zunimmt, als die Geschwindigkeit des Wasserstoffs nachlässt und von welcher, bei entsprechender Ausflussgeschwindigkeit des Gases, plötzlich eine Flamme zur Mündung der Gasausflussöffnung überspringt. In diesem, nur durch die Gasflamme in brennendem Zustande erhaltenen Gasgemenge sind die brennbaren Stofftheilchen zu weit von einander entfernt, als dass in demselben die Verbrennung sich fortpflanzen könnte. Es tritt dies erst bei einer kleineren Stromgeschwindig-

keit des Wasserstoffs ein, wo die durch den letzteren erfolgende Verdünnung des strömenden Gasgemenges geringer wird und sich als Zeichen des Gleichgewichtszustandes zwischen der Ausfluss- und Verbrennungs-Geschwindigkeit eine fortpflanzungsfähige Flamme bilden kann. Diese Ausflussgeschwindigkeit ergiebt sich aus der bekannten Gleichung:

$$v = \sqrt{2g\frac{(h - h_1)}{s}},$$

in welcher:

- v die Ausflussgeschwindigkeit des Gases in Meter und 1 Secunde,
- g die Acceleration,
- h die Druckhöhe des ausströmenden Gases als Luftsäule in Metern,
- h_1 die Druckhöhe des Gases, in welches die Ausströmung erfolgt, als Luftsäule in Metern und
- s das spec. Gew. des strömenden Gases bedeuten.

Bei dem folgenden Versuche wurde die Druckdifferenz $(h - h_1)$ in 10 Fällen am Manometer abgelesen. Dies geschah jedesmal nach möglichst gleichzeitigem Absperren des Hahnes beim Uebersprungen der Flamme. Die abgelesenen Zahlen waren folgende[1]):

1.	Versuch:	210,8 Mm.
2.	„	212,7 „
3.	„	210,8 „
4.	„	212,7 „
5.	„	210,8 „
6.	„	209,0 „
7.	„	210,8 „
8.	„	209,0 „
9.	„	212,1 „
10.	„	208,1 „
und im Mittel:		2106,8 : 10 = 210,7 Mm. Quecksilber,

welche, da die Luft von gewöhnlicher Dichte 10510 Mal leichter ist als das Quecksilber, einer Luftsäule von 2214,45 M. entsprechen. Mit Berücksichtigung des spec. Gew. x für den zur Verbrennung gebrachten feuchten Wasserstoff und der Acceleration für Wien von 9,8085, ergiebt sich demnach:

$$v = \sqrt{2 \times 9{,}8085 \times \frac{2214{,}45}{x}} = y,$$

[1]) Bei allen Bestimmungen dieser Art wurde nach jedem Versuche der Compressions-Apparat neuerdings mit dem betreffenden Gase vollständig angefüllt.

die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs y, beziehungsweise die Verbrennungsgeschwindigkeit desselben mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Aus dieser Druckdifferenz für den Gleichgewichtszustand zwischen der Ausströmungs- und Verbrennungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs mit Bezug auf den Sauerstoff der atmosphärischen Luft lässt sich die Attractionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zum Sauerstoff ermitteln. Hierbei ist der Ausgangspunkt: die unter gleichen Umständen bestehende Proportionalität der Ausflussgeschwindigkeiten zu den Ausflussmengen und, bis zur Grenze äquivalenter Mengen der verbrennenden Gase, der Ausflussmengen zu den Verbrennungsgeschwindigkeiten. Ist nämlich bei derselben Druckdifferenz der Wasserstoff trocken, dann entspricht zunächst seine Ausfluss- oder Verbrennungs-Geschwindigkeit:

$$v = \sqrt{2 \times 9{,}8085 \times \frac{2214{,}45}{0{,}06927}} = 791{,}92 \text{ M.}$$

Diese Zahl steigert sich jedoch, da die Druckdifferenz von 2214,45 M. Luftsäule sich auf feuchten Wasserstoff bezieht. Entsprechend der Tension von 11,162 Mm. Quecksilber, oder 117,31 M. Luftsäule bei der Temperatur von 13°, und da sich die Ausflussgeschwindigkeiten oder die Ausflussmengen wie die Quadratwurzeln der Druckhöhen verhalten, resultiren aus der Gleichung:

$$x : 47{,}05 = 791{,}92 : 45{,}79,$$

in welcher

$47{,}05 = \sqrt{2214{,}45}$ und $45{,}79 = \sqrt{2097{,}14}$ ist, für $x = 813{,}71$ M. Nachdem ferner der reine Sauerstoff dem Volumen nach 4,8204 Mal mehr Sauerstoff enthält als die atmosphärische Luft[1]), so wird die Ausflussmenge und demnach auch die Ausflussgeschwindigkeit um denselben Betrag grösser sein, wenn der Gleichgewichtszustand zwischen der Ausfluss- und der Verbrennungs-Geschwindigkeit eintreten soll. Sie erreicht den

[1]) Die Berechnung bezieht sich auf folgende volumetrische Analyse der Luft:

N	= 0,78225
O	= 0,20745
CO_2	= 0,00041
H_2O	= 0,00989
	1,00000.

Werth von 813,71 × 4,8204 = 3922,41 M., welcher schliesslich, bei Berücksichtigung des Contractions-Coëfficienten von 0,8, die Attractions-Geschwindigkeit des Wasserstoffs zum Sauerstoff von 3922,41 × 0,8 = 3137,91 M. in der Secunde ergiebt.

Zwischen der kleinen Leuchtgasflamme und der Gasausflussöffnung des Compressions-Apparates wurde die Mündung einer Wasserstoffgasleitungsröhre in Form eines Spaltes von 2 Mm. Breite und 6 Mm. Länge in der Weise angebracht, dass das austretende, comprimirte Gas parallel mit der Längsrichtung des Spaltes und dicht über demselben in die Leuchtgasflamme strömte. Statt mit Wasserstoff, wurde die Füllung des Apparates mit Luft bewerkstelligt, der Druck auf etwa 300 Mm. gestellt und nach Oeffnung des Hahnes durch die Spaltmündung ein langsamer Strom von trocknem Wasserstoffgas geleitet. Beim Ueberspringen der Flamme zur Mündung der Luftausströmungsöffnung erfolgte auch hier das Schliessen des Hahnes und das Ablesen des Manometers. Die Druckhöhen der so ausgeführten Versuche waren folgende:

1.	Versuch:	202,6	Mm.
2.	„	209,0	„
3.	„	197,6	„
4.	„	209,0	„
5.	„	202,6	„
6.	„	197,6	„
7.	„	202,6	„
8.	„	209,0	„
9.	„	202,6	„
10.	„	209,0	„

und im Mittel: 2041,6 : 10 = 204,16[1]) Mm. Quecksilber,

welche 2048,34 Luftsäule in Meter entsprechen und nach der Gleichung:

$$v = \sqrt{2 \times 9{,}8085 \times \frac{2145{,}72}{x}} = y,$$

den Werth von y in Meter für die Verbrennungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs der Luft in der Wasserstoff-Atmosphäre

[1]) Die Verbrennung des Sauerstoffs der Luft in der Wasserstoff-Atmosphäre ist mit bedeutenteren experimentellen Schwierigkeiten verbunden, und es sind dem entsprechend die diesbezüglich sich ergebenden Versuchs-Werthe nicht von gleicher Schärfe, wie jene, die bei Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoff der Luft erhalten werden.

ergeben. Sauerstoff, statt Luft, hat bei derselben Druckdifferenz die Ausflussgeschwindigkeit von:

$$v = \sqrt{2 \times 9{,}8085 \times \frac{2145{,}72}{1{,}1056}} = 195{,}09 \text{ M.}$$

Auch hier ist die Tension bei 13° in Rechnung zu ziehen. In der Gleichung:

$$x : 46{,}32 = 195{,}09 : 45{,}04 \text{ ist } 45{,}04 = \sqrt{2028{,}40} \text{ und}$$
$$46{,}32 = \sqrt{2145{,}72},$$

woraus der Werth für x mit 200,63 M. resultirt, welcher aus den früher angeführten Gründen um das 4,8204 fache vermehrt: $200{,}63 \times 4{,}8204 = 967{,}12$ M. erreicht und mit Bezug auf die Contraction, der Attractions-Geschwindigkeit des Sauerstoffs zum Wasserstoffe von $967{,}12 \times 0{,}8 = 774$ M. in der Secunde entspricht.

Da die Massen der Körper von gleichem Volumen sich an ein und demselben Orte wie ihre Gewichte verhalten, so ergeben sich bei Einführung der Atomgewichte und der Attractions-Geschwindigkeiten für Wasserstoff und Sauerstoff, bezogen auf Kilogramm und Meter, in dem Ausdruck für die lebendige Kraft:

$L = {}^1/_2\ m v^2$, die Gleichungen:
$L = {}^1/_2 . 1 . (3138)^2 = 4923522$ Mkg. und
$L = {}^1/_2 . 16 . (774)^2 = 4792608$ Mkg.,

welche auf eine bestehende Constanz der chemischen Atom-Energie hinweisen.

Diese Relation führt weiter zu der Gleichung:

$$v = \sqrt{\frac{2L}{m}}$$

als Ausdruck für die Attractions-Geschwindigkeit. Hiernach entspricht beispielsweise, bezogen auf die Energie des Wasserstoffs, die Attractions-Geschwindigkeit des Stickstoffs:

$$v = \sqrt{\frac{2 \times 4923522}{14}} = 838 \text{ M.},$$

die des Kohlenstoffs:

$$v = \sqrt{\frac{2 \times 4923522}{12}} = 906 \text{ M. u. s. w.}$$

Die Atomgewichts- und Attractions-Zahlen des Wasserstoffs und Sauerstoffs stehen im Verhältniss wie 1 zu 16 und 3138 zu 774. Es verhalten sich demnach sehr angenähert die Volumgewichte umgekehrt wie die Quadrate der Attractions-

Geschwindigkeiten. Da nun die spec. Gew. der Gase sich proportional verhalten zu ihren Volumgewichten, führt diese Beziehung weiter zu der Gleichung: $S : S_1 = v_1^2 : v^2$, in welcher S und S_1 die spec. Gew. und v und v_1 die Attractions-Geschwindigkeiten bedeuten, und gestattet, mit Hülfe der bekannten Attractions-Geschwindigkeit des Wasserstoffs und des betreffenden spec. Gew., die Ermittlung der Attractions-Geschwindigkeiten. Es ist dann der gesuchte Werth:

$$v_1 = \sqrt{\frac{S \times v^2}{S_1}}$$

und in einem besonderen Falle, um etwa die Attractions-Geschwindigkeit des Argons zu ermitteln ist:

S das spec. Gew. des Wasserstoffs: 0,06927,
S_1 „ „ „ „ Argons: 1,375,
v die Attractions-Geschwindigkeit des Wasserstoffs: 3138

und mithin die Attractions-Geschwindigkeit des Argons:

$$v_1 = \sqrt{\frac{0{,}06927 \times 9847044}{1{,}375}} = 704 \text{ M.}$$

in der Secunde. Mit Bezug auf die angeführte Constanz der chemischen Atom-Energie lässt sich auch auf die Verbrennungswärme schliessen. Im Chlorwasserstoff sind beispielsweise zwei Atome mit einander verbunden, und die lebendige Kraft, welche beim Entstehen dieser Verbindung zur Wirkung gelangt, erreicht demnach mit Rücksicht auf den Energie-Werth eines Kilogramm Wasserstoff von 4923522 Mkg., den zwei sich verbindenden Atomen entsprechend:

$$2 \times 4923522 = 9847044 \text{ Mkg., oder } \frac{9847044}{424} = 23224 \text{ cal.}$$

Dieses Ergebniss steht in sehr angenäherter Uebereinstimmung mit der von Favre und Silbermann bei Verbrennung eines Kilogramm Wasserstoff mit Chlor zu Chlorwasserstoff erhaltenen Verbrenungswärme, welche bekanntlich 23783 cal. beträgt.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im Juli 1895.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die bei der Bildung von Azofarbstoffen sich zeigenden Gesetzmässigkeiten;

von

W. Vaubel.

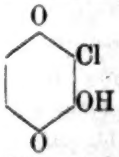
Die hinsichtlich der Bildung der Azofarbstoffe obwaltenden Gesetzmässigkeiten sind bereits durch die Arbeiten von P. Griess sowie der vielen anderen auf jenem Gebiete thätigen Forscher erschlossen worden. Diese Erscheinungen sind den bei der Bromirung aromatischer Verbindungen sich zeigenden so ähnlich, dass ich mich veranlasst sah, die in der

Literatur noch vielfach verstreuten Angaben zu sammeln und je nach Umständen zu ergänzen.

Nach der sog. „Griess'schen Regel" ist der Eintritt einer Azogruppe in den Benzol-, bezw. einen anderen aromatischen Kern an das Vorhandensein einer Hydroxyl- oder Amidogruppe geknüpft. Eine Ausnahme wird weiter unten erwähnt werden. Der Eintritt der Azogruppe erfolgt in die p-Stellung oder, falls diese besetzt ist, in o-Stellung. Sind die p- und beide o-Stellungen substituirt, so findet keine Combination statt. Es können auch zwei Azogruppen in denselben aromatischen Kern eintreten.

Beispiele: Phenoldiazobenzoldiazotoluol[1]), und Resorcindisazofarbstoffe.[2])

Eine hindernde Wirkung auf den Eintritt einer Azogruppe üben andere Substituenden in der m-Stellung zur Amido- oder Hydroxylgruppe nicht aus, in der o- oder p-Stellung nicht bei den Gruppen: Alkyl, NO_2, Halogen, SO_3H, CO_2H. Auch der Chinonsauerstoff zeigt in dieser Hinsicht keinen Einfluss. So hat F. Kehrmann[3]) Azofarbstoffe aus Monochlor-p-dioxychinon



dargestellt. Ebenso verhalten sich Nitrodioxychinon, Dioxytoluchinon, sämmtliche aus Naphtolgelb S dargestellte Sulfosäuren, welche die SO_3H-Gruppe in einer β-Stellung des zweiten Kerns besitzen. Die Reaction versagt dagegen, wenn sich das Hydroxyl nicht mit der Chinongruppe im nämlichen Kern befindet.

Die CO_2H-Gruppe kann in der p-Stellung durch die Azogruppe ersetzt werden.

Beispiele: Diazobenzol und p-Oxybenzoësäure vereinigen sich immer unter Abspaltung von CO_2[4]), auch bei der Resorcylsäure $C_6H_5(COOH)(OH)_2$ (1.2.4) kann Abspaltung erfolgen.

Sind in o- und p-Stellung alkylirte oder nicht alkylirte Amido- oder Hydroxylgruppen vorhanden, so findet nur ausnahmsweise Combination statt.

Beispiele: Nach bisheriger Annahme gelang es nicht, im Hydrochinon oder Brenzkatechin die Azogruppe einzuführen; dagegen zeigten O. N. Witt und Fr. Meyer[5]), dass Brenzkatechin mit conc. Diazolösung Farbstoffe giebt. Hydrochinon[6])

---

[1]) P. Griess, Ber. 9, 628.
[2]) O. Wallach, das. 15, 22.
[3]) F. Kehrman, Chem. Ztg. 1890, 140.
[4]) H. Limpricht, Ann Chem. 263, 224.
[5]) O. N. Witt u. Fr. Meyer, Ber. 26, 1072.
[6]) O. N. Witt u. E. S. Johnson, das. 26, 1032.

liefert, wahrscheinlich seiner stark reducirenden Eigenschaften wegen, mit Diazolösungen keinen Farbstoff, wohl aber das Monobenzoylderivat. o-Phenylendiamin[1]) giebt mit Diazobenzolsulfosäure Azimidobenzol und Sulfanilsäure; aus dem p-Phenylendiamin entsteht eine braune, gummiartige, nicht näher untersuchte Masse. Nach meinen Untersuchungen vereinigen sich Dimethylparaphenylendiamin, p-Phenetidin, Monobromparaphenetidin nicht mit Diazolösungen.

Ist die Amidogruppe alkylirt, so kann sie doch substituirend auf die Azogruppe wirken.

Beispiele: Bildung von Dimethylanilinorange aus Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure, von Phenylamidoazobenzolsulfosäure aus p-Diazobenzolsulfosäure und saurer alkoholischer Diphenylaminlösung u. s. w.

Dagegen combiniren alkylirte Hydroxylgruppen nicht mehr oder kaum noch mit Diazolösungen, wie das Verhalten von Anisol, Phenetol, Anissäure und der Naphtoläther zeigt.

Ebenso verhält sich eine acetylirte oder benzylirte Amido- oder Hydroxylgruppe.

Beispiele: s. oben 1. das Verhalten des Benzoylhydrochinons, bei welchem die benzoylirte Hydroxylgruppe nicht mehr hindernd und deshalb wohl auch nicht mehr substituirend wirkt. 2. Acetanilid wirkt anscheinend nicht auf Diazolösungen.

Bemerkenswerth ist hier das Verhalten des Naphtylglycins, $C_{10}H_7NH.CH_2COOH$, welches nach A. Donner[2]) mit Diazobenzol Farbstoffe liefert.

Der Substitution der Azogruppe in o- und p-Stellung geht mit grösster Wahrscheinlichkeit eine Anlagerung der Azogruppe an die Amido- oder Hydroxylgruppe voraus.

Begründung: Bildung von Diazoamidoverbindungen als End- oder Zwischenprodukt, häufig bemerktes Auftreten einer Zwischenverbindung, wie z. B. bei der Darstellung der Congofarbstoffe.

Da bei den dialkylirten Aminen alsdann ebenfalls eine vorhergehende Anlagerung an die Amidogruppe stattfinden muss, sind wir gezwungen folgenden Vorgang anzunehmen:

$$\text{a)}\quad C_6H_5NH_2 + ClN:NC_6H_5 = C_6H_5.N\begin{matrix}\diagup H_2\\ \diagdown Cl\end{matrix}N:NC_6H_5 =$$

$$C_6H_5\overset{H}{N}.N:N.C_6H_5 + HCl = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N:N.C_6H_5\end{matrix} + HCl.$$

---

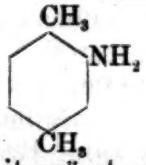
[1]) P. Griess, Ber. 15, 2189.
[2]) A. Donner, das. 24, 2902.

b) $C_6H_5N(CH_3)_2 + Cl.N:N.C_6H_5 = C_6H_5.N\langle^{(CH_3)_2}_{Cl}N\rangle NC_6H_5 =$

$$C_6H_4\langle^{N(CH_3)_2}_{N:N.C_6H_5} + HCl.$$

Auf die Constitution der o-Azoverbindungen ist hier absichtlich nicht eingegangen worden, da die bisher bekannt gewordenen Versuchsergebnisse für keine der beiden möglichen Annahmen zu einem vollgültigen Beweise geführt haben, so dass sehr wahrscheinlich tautomere Formen angenommen werden müssen.

Unter gewissen, in ihrer Gesetzmässigkeit noch nicht vollständig erkannten Umständen findet überhaupt keine Substitution oder nur wenig statt, dagegen überwiegend die Bildung von Diazoamido- oder Diazooxyverbindungen. Auch andere Umsetzungen können vor sich gehen. So erfolgt beim Anilin die Einführung der Azogruppe in den Kern schon schwierig, beim p-Toluidin nur unvollkommen. o-Nitrophenol lässt sich mit o-Diazobenzoësäure zu einer Azoverbindung vereinigen, p-Nitrophenol dagegen liefert eine Substanz von wahrscheinlich folgender Zusammensetzung $C_6H_4(CO_2H)N:N.OC_6H_4NO_2$.[1]) Nach Griess[2]) vereinigt sich auch die p-Diazophenolsulfosäure nicht mit Phenol, während dies sonst mit Diazolösung sich leicht combinirt.

Dem Verhalten von Anilin und p-Toluidin gegenüber ist das des p-Xylidins  auffallend, welches sich nach D.R.P. Nr. 67991[3]) mit grösster Leichtigkeit zu Azoverbindungen combinirt und deshalb mit dem α-Naphtylamin verglichen werden kann.

In Betreff anderer vom Benzol sich ableitenden Verbindungen sei bemerkt, dass das Pyrrol nach O. Fischer und E. Hepp[4]) im Stande ist, Azo- und Diazoverbindungen zu liefern. Auch Aethylpyrrol, $C_4H_4N(C_2H_5)$, giebt mit Diazolösung Farbstoffe. Das Verhalten des Pyrrols bei diesen Reactionen erinnert lebhaft an Resorcin, welches letztere ebenfalls mit Leichtigkeit Azo- und Disazofarbstoffe bildet. Aus der Identität des Pyrroldisazobenzol-β-naphtalins mit Pyrroldisazo-β-naphtalinbenzol kann man den Schluss ziehen, dass der Eintritt der Azogruppe in das Molekül des Pyrrols in symmetrischer Weise zum Stickstoff stattfindet. Die Disazoverbindungen sind

[1]) P. Griess, Ber. 17, 340. [2]) Das. 16, 1631.
[3]) Vergl. Chem. Ztg. 1893, 731.
[4]) O. Fischer u. E. Hepp, Ber. 19, 2251.

demnach entweder $\alpha\alpha$- oder $\beta\beta$-Derivate. Für die $\alpha\alpha$-Stellung spricht der Umstand, dass die α-Carbopyrrolsänre unter Eliminirung der Carboxylgruppe dasselbe Produkt giebt, wie das Pyrrol. Dass aber auch, wenn die α-Stellungen besetzt sind, die Azogruppe in die β-Stellung eintreten kann, zeigt das Verhalten des $\alpha\alpha$-Dimethylpyrrols. Nur kurz möchte ich darauf hinweisen, dass diese Beobachtungen in sehr gutem Einklange mit den von mir bei der Bromirung gemachten und demgemäss mit der von mir entwickelten Theorie über die Constitution des Pyrrols[1]) stehen.

Von Interesse ist noch das Verhalten des Thiënylmercaptans C_4H_3SSH, welches sich nach A. Biedermann[2]) mit Diazolösungen combinirt, während das beim Phenylmercaptan nicht der Fall ist. Wir haben hier das einzige Beispiel einer derartigen Wirksamkeit der SH-Gruppe, die sie jedoch erst durch das Vorhandensein des Schwefelatoms im Kern erlangt.

Bezüglich der Naptalinderivate sei bemerkt, dass sich die α-Verbindungen wie orthosubstituirte Benzolderivate verhalten, dagegen ist bei den β-Verbindungen merkwürdig, dass nur die α-o-Stellung besetzt wird. Ob dies seinen Grund in räumlichen Verhältnissen hat, mag einer späteren Erörterung vorbehalten bleiben. Eine andere auffallende Erscheinung ist die, dass aus α_1-Amido-β_1-naphtol mit Diazoverbindungen sich Farbstoffe[3]) herstellen lassen, welche in Folge des Umstandes, dass die Amido- und Hydroxylgruppe in o-Stellung zu einander stehen, die Eigenschaft zeigen, Metallbeizen anzufärben. Jedoch ist es fraglich, ob bei diesen Farbstoffen die beiden Gruppen OH und NH_2 noch intact enthalten sind, da jenes Amidonaphtol nach anderer Angabe nicht combinirt wird. Vielleicht zeigt sich aber auch hier, wie beim Brenzcatechin gefunden wurde, eine Combination bei Anwendung concentrirter Lösungen.

Aus der vorstehenden Zusammenstellung ergiebt sich, dass die Bildung der Azofarbstoffe sehr wohl mit der Bromirung aromatischer Hydroxyl- und Amidoverbindungen verglichen werden kann. Unterschiede zeigen sich in nur geringem Maasse, und liegt dies hauptsächlich wohl in der grösseren Verwandtschaft der Amidogruppe zur Azogruppe gegenüber dem Hydroxyl und der geringeren acidificirenden Wirkung der Azogruppe gegenüber dem Brom, sowie in den räumlichen Verhältnissen der Azogruppe gegenüber dem Bromatom. Dabei ist noch zu bemerken, dass die Bromirung in saurer Lösung erfolgt, die Bildung der Azofarbstoffe meist in alkalischer oder neutraler, selten in saurer.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 367.
[2]) A. Biedermann, Ber. **19**, 1615.
[3]) D.R.P. Nr. 77256. Chem. Ztg. 1894. Nr. 91.

Untersuchungen über Alloïsomerie;

von

Arthur Michael.

III.

Die Anwendung der van't Hoff'schen Hypothese auf die Verhältnisse der ungesättigten, organischen Verbindungen liess eine Reihe naheliegender Folgerungen derselben voraussehen, die zunächst von van't Hoff, dann namentlich von Johannes Wislicenus[1]), durchgeführt wurden. Van't Hoff beschränkte sich darauf hinzuweisen, dass in zweibasischen, ungesättigten Säuren, die der Anhydridbildung fähig sind, nach seiner Hypothese die Carboxyle in benachbarter Stellung sein müssen; Wislicenus versuchte die Hypothese consequent durchzuführen und, indem er derselben einige theoretische Erweiterungen zufügte, sowie eine Reihe experimenteller Arbeiten über „scheinbare Ausnahmen" ausführte, glaubte er bewiesen zu haben, dass eine völlige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Thatsachen existire.

Die Kritik der Wislicenus'schen Ansichten und Arbeiten, verbunden mit neuen Untersuchungen[2]) über die Verhältnisse der ungesättigten Säuren und mehrfache Berichtigung der experimentellen Angaben von Wislicenus haben indessen den strengen Beweis geführt, dass von einem solchen Verhältnisse gar nicht die Rede sein könne. In der That, von allen stereochemischen Deductionen der van't Hoff'schen Hypothese in Bezug auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter und ungesättigter Verbindungen sind es nur drei Annahmen, die bisher nicht auf dem Wege des Experiments als unhaltbar bewiesen worden sind. Diese Folgerungen sind: erstens, die Anhydridbildung als eine Folge der Lagerungsverhältnisse der Carboxyle; zweitens, die, wie Wislicenus zuerst hervorgehoben hat, relativ leichtere Halogenwasserstoff- resp. Dihalogen-

[1]) Ueber die räumliche Anordnung der Atome. Leipzig 1887.

[2]) Dies. Journ. [2] **43**, 587; **46**, 209 u. 381.

abspaltung, wenn Halogen und Wasserstoff, resp. zwei Halogenatome, „plansymmetrisch“ zu einander sind, als wenn denselben die „centrisymmetrische“ Stellung zukommt, und drittens, ebenfalls von Wislicenus herrührend, dass die Kohlendioxydabspaltung aus Salzen von β-Halogensäuren nur vor sich geht, wenn Halogen und Metall „plansymmetrisch“ gelagert sind.

Anstatt diese Annahmen einer experimentellen Begründung zu unterwerfen, hat die Stereochemie die erste derselben zur Feststellung der Configurationen der zweibasischen, ungesättigten Säuren angewandt, während die zwei letzten Annahmen, neben anderen, die schon früher als unrichtig bewiesen sind, bei den einbasischen Säuren und anderen Aethylenderivaten benutzt wurden. Die naheliegende Frage, ob die Anwendung aller drei Annahmen auf die Halogenderivate der zweibasischen ungesättigten Säuren zu der nämlichen Configuration für eine jede dieser Säuren führen würde, ist unterblieben, vielleicht weil man eine wissenschaftliche Begründung solcher einfachen und fundamentalen Folgerungen der van't Hoff-schen Hypothese für unnöthig hielt. Wie wenig nun solche Annahmen berechtigt sind, wird aus den vorliegenden Versuchen klar hervorgehen, da dieselben beweisen, dass die aus der Anhydridbildung abgeleiteten Configurationen der zweibasischen, ungesättigten Halogensäuren denen gerade entgegengesetzt sind, die sich aus den Halogenwasserstoff-, Dihalogen- und Kohlendioxydabspaltungen ergeben.

Nach dieser Erkenntniss wird es wohl nicht befremden, dass die Classification der ungesättigten Verbindungen nach stereochemischen Principien nicht richtig ist; in der That ist gerade die van't Hoff'sche Hypothese die Ursache gewesen, dass die einfachen Gesetze, die zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der alloïsomerischen ungesättigten Verbindungen obwalten, verkannt wurden. Hätte man, ohne Zuflucht zu irgend einer neuen theoretischen Vorstellung zu nehmen, nur die seit langem richtig erkannten Verhältnisse der zweibasischen, ungesättigten Säuren einfach auf die Verhältnisse aller stereochemischen, ungesättigten Verbindungen angewandt, so wäre man längst zu der richtigen Eintheilung derselben gelangt.

Bemerkungen über die Ausführung von Bromadditionen.

Die Bromaddition zu ungesättigten Körpern wurde zuerst durch Stehenlassen der Substanz in einer Atmosphäre von Brom, bis dieselbe um die berechneten Gewichtsmengen zugenommen hatte, vorgenommen, aber man erhielt meistens ein Additionsprodukt, das verunreinigt war. Später versuchte man, die Substanz in ein Lösungsmittel aufzunehmen, das, unter den angewandten Bedingungen, vom Halogen nicht oder schwierig angegriffen wird, und, im Falle die Addition nicht im gewöhnlichen Licht sich vollzog, dieselbe in zugeschmolzenen Röhren bei erhöhter Temperatur vorzunehmen. Dieses Verfahren kann man in zweifacher Beziehung mit Vortheil modificiren; zunächst ist das Princip des Lösens nur dann richtig, wenn der betreffende Körper ziemlich leicht löslich ist, andernfalls sollte man es nicht versuchen, denselben aufzulösen, sondern nach einem Mittel suchen, worin das Additionsprodukt löslich ist. Der Vorgang besteht in diesem Falle darin, dass ein kleiner Theil der Substanz sich auflöst; es findet eine Addition statt und nun gehen darauf folgend Lösung und Addition vor sich, bis man eine Lösung des Additionsprodukts bekommt. Alsdann ist es ein Irrthum, die Addition (im Falle dieselbe sich nicht im zerstreuten Tageslicht vollzieht) bei erhöhter Temperatur vorzunehmen, da in fast allen Fällen dieselbe durch Sonnenbestrahlung gelingt; es hat dieses Verfahren den Vortheil, dass man beliebig grosse Mengen der Substanz auf einmal in Arbeit nehmen und es in einer Stöpselflasche ausführen kann, sowie dass man meistens ein reineres Produkt gewinnt. Im Folgenden theile ich einige von meinen Erfahrungen auf diesem Gebiete mit, besonders mit Körpern, die in der vorliegenden Arbeit benutzt worden sind.

Zur Darstellung der gewöhnlichen $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure ist die jetzige Vorschrift[1]), dass man Crotonsäure in einer grossen Quantität Schwefelkohlenstoff auflöst und allmählich eine mit demselben Reagens verdünnte Bromlösung hinzufügt. Da aber die $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure in CS_2 leicht löslich ist,

[1]) Michael u. Norton, Am. Chem. J. 2, 12.

so braucht man nur die Crotonsäure in eine Stöpselflasche zu bringen, mit wenig CS_2 zu übergiessen, alsdann die berechnete Menge mit gleichem Volumen CS_2 verdünnten Broms zuzufügen und das Gemisch, in einem grossen Becherglase unter Wasserkühlung, der Lichteinwirkung auszusetzen. Die Addition findet im starken Licht schnell statt, man sollte indessen die Lichtintensität derartig wählen, dass die Reaction nicht zu rasch vor sich geht.

Bei der Darstellung des Zimmtsäuredibromids lässt sich der Vortheil des Verfahrens besonders erkennen. In diesem Falle [1]) hat man auch CS_2 als Lösungsmittel angewandt, weil sich die Zimmtsäure [2]) nur wenig darin löst, so ist die Darstellung von grösseren Mengen des Dibromürs sehr umständlich; da aber diese Verbindung in Aether sehr löslich ist, so lassen sich beliebige Mengen desselben leicht nach folgender Vorschrift darstellen. Man übergiesst 100 Grm. Zimmtsäure mit 200—250 Ccm. über $CaCl_2$ getrocknetem Aether, kühlt das Gefäss gut mit Eiswasser ab und bringt, im zerstreuten Lichte, nach und nach die berechnete Menge an Brom hinzu. Die Addition ist bei Lichtwirkung ausserordentlich empfindlich und man darf das Gemisch der directen Sonnenbestrahlung nur kurze Zeit aussetzen; besser ist es, das Gefäss in helles, zerstreutes Licht zu stellen, da auch in diesem Falle die Reaction ziemlich schnell vor sich geht. Nach Verschwinden des freien Broms wird der Aether im Wasserbad abdestillirt, wobei fast die theoretische Menge reinen Zimmtsäuredibromürs vom Schmelzp. 195° zurückbleibt.

Pictet [3]) ist es geglückt, reines Isodibrombernsteinsäureanhydrid darzustellen, indem er eine Lösung von Maleïnsäureanhydrid und Brom in Chloroform im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzte; leichter erhält man diesen Körper auf folgende Weise: das gepulverte Anhydrid wird mit etwas

[1]) Fittig u. Bender, Ann. Chem. 195, 140.

[2]) Nach Stockmeier (Diesertation S. 26) in 109 Thln. CS_2 löslich. Man braucht übrigens die Zimmtsäure nicht in Lösung zu bringen, sondern dieselbe mit etwa 2 Thln. CS_2 zu übergiessen und das mit gleichem Volumen CS_2 verdünnte Brom allmählich unter Sonnenbestrahlung und Wasserkühlung hinzuzufügen. Das erhaltene Dibromür ist indessen nicht ganz so rein, wie bei der Darstellung mit Aether.

[3]) Ber. 13, 1670.

trocknem Chloroform übergossen, und die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Die Flasche wird nun unter Wasserkühlung der directen Sonnenbestrahlung (bis Entfärbung eingetreten ist) ausgesetzt. Meistens scheidet sich wenig Isodibrombernsteinsäure ab; die davon abgegossene Flüssigkeit wird durch Erhitzen auf dem Wasserbad grösstentheils von CCl_3H befreit, und, im Fall es sich um die Darstellung der Säure handelt, der Rückstand mit etwa dem gleichen Volumen Wasser vermischt, wobei man durch Abkühlung sorgt, dass keine heftige Reaction vor sich geht. Man erhält eine breiige Masse, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Wasser die fast reine Isodibrombernsteinsäure darstellt; sie schmolz bei 165°—166° (vorherige Erweichung bei 161°), während Pictet 160° als Schmelzpunkt angegeben hat. Durch Umkrystallisiren aus Essigäther gelang es, den Schmelzpunkt bis auf 166°—167° zu erhöhen.

Auf analoge Weise ist es gelungen, das bisher unbekannte Citradibrombrenzweinsäureanhydrid darzustellen. Die berechneten Mengen Citraconsäureanhydrid und Brom wurden mehrtägig der Sonnenbestahlung ausgesetzt, wonach die Flüssigkeit eine nur schwache Bromfarbe zeigte. Die dickliche, etwas HBr enthaltende Flüssigkeit wurde im Vacuum, neben gepulvertem Natron und Schwefelsäure mehrere Tage lang hingestellt, wobei sehr wenig der entsprechenden Säure abgesetzt wird. Die Brombestimmung des schwach gelblich gefärbten Oels gab folgendes Resultat.

0,3193 Grm. Oel gaben 0,4404 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_5H_4Br_2O_3$:	Gefunden:
Br	58,8	58,7 %.

Das Anhydrid zersetzt sich leicht beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung. An der Luft, oder schneller mit Wasser zusammengebracht, geht es in Citradibrombrenzweinsäure über, die zwischen 148°—152° schmolz, aber schon bei 146° zu erweichen anfing; Fittig und Krussmark[1]) geben den Schmelzpunkt 150° an.

Weit schwieriger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man mit einem Körper wie Fumarsäure arbeitet, die, allein

[1]) Ann. Chem. **206**, 3.

mit Brom erhitzt, das Halogen nicht addirt und deren Schwerlöslichkeit der Addition in Lösung im Wege steht. Bekanntlich zeigte Kekulé[1]), dass bei Gegenwart von wenig Wasser die Reaction sehr leicht vor sich geht, aber die Gewinnung von selbst annähernd reiner Dibrombernsteinsäure ist nur möglich, wenn man eine kleine Quantität der Säure auf einmal verarbeitet; allerdings hat v. Baeyer[2]) eine Vorschrift angegeben, wonach man, mit Mengen von 58 Grm. Fumarsäure arbeitend, eine Ausbeute von 220% Dibromsäure erhalten soll, die mit nur 1% Fumarsäure verunreinigt ist. Zahlreiche Versuche, die ich unter genauer Einhaltung dieser Vorschrift, sowie vielfachen Abänderungen derselben ausgeführt habe, gaben mir kein so günstiges Verhältniss. Ich erhielt nur etwa 200% an ganz lufttrockner Säure, die stets mit von 3%—5% Fumarsäure verunreinigt war. Es handelt sich in diesem Fall darum das basisch wirkende Wasser durch eine Flüssigkeit von saurer Natur zu ersetzen; am besten hat sich Eisessig, der bei 100° von Brom nicht angegriffen wird, zu diesem Zweck bewährt.

Es wird gepulverte Fumarsäure, in einem geschlossenen Gefäss, 6—8 Stunden lang mit einem Ueberschuss von etwa 4—5 Grm. (mehr als dietheoretische Menge von Brom) und dem doppelten Volumen des Broms an Eisessig im Wasserbad erhitzt, wobei fast alles Brom verbraucht wird. Die Menge der Säure die angewandt werden kann, hängt eigentlich nur von dem Inhalt des Gefässes ab, indessen erhält man nicht so gute Resultate, wenn man mehr als 58 Grm. Fumarsäure in einem Rohr anwendet; aber in einer Wurtz'schen Birne sind Portionen von 232 Grm. der Säure mit Erfolg auf einmal verarbeitet worden. Erhält man ein Produkt, das nicht zu einem sehr festen Kuchen zusammengeballt ist, so ist dasselbe fumarsäurefrei, andernfalls ist es mit dieser Säure etwas verunreinigt. Zum Nachweis der Fumarsäure kann man eine Probe des Produks in Ammoniak auflösen, die ziemlich concentrirte und neutrale Lösung mit Baryumchlorid versetzen und gelinde erwärmen; die Bildung eines Niederschlags zeigt Gegenwart von Fumarsäure an, deren Baryumsalz bedeutend schwerer löslich ist als das Salz der Dibromsäure.

[1]) Ann. Chem. Suppl. 1, 131.
[2]) Ber. 18, 676.

Weit sicherer ist es aber, eine Probe etwa 4 Stunden lang mit fünffacher Menge Wasser zu kochen und dann die Flüssigkeit stark einzuengen; die Gegenwart von Fumarsäure giebt sich nach dem Erkalten der Lösung durch Ausscheidung derselben zu erkennen. Enthält das Produkt Fumarsäure, so wird es möglichst gut im Gefäss zerstossen, nöthigen Falls noch mit etwas Brom versetzt und nochmals 2 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Aus dem essigsauren Filtrat kann man durch starkes Einengen und Krystallisiren des unter Druck filtrirten Rückstandes reine Bromfumarsäure gewinnen, während das nach dem Kekulé'schen Verfahren erhaltene Filtrat aus einem solchen Gemisch von Säuren besteht, dass eine Isolirung der Nebenprodukte kaum ausführbar ist. Die Ausbeute an Dibromsäure wechselt von 205 %—210 %.

Eine andere Methode zur Darstellung reiner Dibrombernsteinsäure besteht in der Addition von Brom zu Fumarylchlorid, die nach Kekulé[1]) bei 140°—150° sich vereinigen. Vortheilhafter als das Gemisch zu erhitzen, ist es, das Chlorid mit einem geringen Ueberschuss von Brom und verdünnt mit gleichem Volumen CCl_4 dem Sonnenlicht auszusetzen, wobei man mit Wasser abkühlen muss, da das Gemisch sich sonst erwärmt. Die Addition ist nach kurzer Zeit vollendet; zur Isolirung des Chlorids wird im Vacuum destillirt, weil es unter gewöhnlichem Druck eine nicht unbedeutende Zersetzung erleidet. Man gewinnt fast die theoretische Ausbeute an Dibromsuccinylchlorid, das ganz unzersetzt bei 113° unter 18 Mm. Druck siedet. Durch Behandeln mit Wasser entstand die bei 257°—258° (im zugeschmolzenen Rohr) schmelzende reine Dibrombernsteinsäure.[2])

Darstellung und Vergleich von Brommaleïn- und Bromfumarsäure verschiedenen Ursprungs.

Bekanntlich war Kekulé der Meinung, dass er vier verschiedene Säuren von der Zusammensetzung der Brommaleïn-

[1]) Ann. Chem., Suppl. 2, 86.

[2]) Für Chloradditionen wendet man am zweckmässigsten eine titrirte Lösung von Chlor in CCl_4 an. Beispiele über die Ausführung dieser Additionen finden sich in der zweiten Mittheilung dieser Untersuchungen dies. Journ. [2] 46, 226 u. 381—396) und weiter unten angeführt.

säure erhalten habe, seine Angaben wurden später von Fittig und Petri[1]) berichtigt, nach deren Angaben die Meta- und Parabrommaleïnsäure von Kekulé[2]) mit Brommaleïn-, resp. fumarsäure zusammenfallen. Einen strengen Beweis eines solchen Thatbestandes haben indessen Fittig und Petri nicht beigebracht, da ihre Beweisführung mehr auf Berichtigung der von Kekulé angegebenen Schmelzpunkte der Säuren sich gründete, als auf Berücksichtigung der angegebenen wichtigeren Verschiedenheiten der Kekulé'schen Säuren. Kekulé[2]) hob besonders hervor, dass er sich von der Verschiedenheit in dem Verhalten der Silber- und Bleisalze „durch vergleichende Versuche speciell überzeugt habe", eine Angabe, die Fittig und Petri[3]) mit der Bemerkung beseitigen wollen, dass die von Kekulé angegebenen Unterschiede „wohl daher rühren, dass die Reactionen nicht gleichzeitig mit denselben Reagentien ausgeführt sind."

Die Darstellung der Brommaleïnsäure nach Fittig und Petri[3]) ist eine umständliche Operation, da ein zehnmaliges Ausziehen mit Aether zur Erschöpfung der wässrigen Lösung nothwendig ist. Leichter erhält man die Säure durch 4—5 Stunden langes Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit der vierfachen Menge Wasser und Einengen der Lösung, unter stark vermindertem Druck, fast zur Trockne; unter dieser Bedingung wird die Brommaleïnsäure nicht in Bromfumarsäure verwandelt. Der Rückstand wird unter Druck gut abgesaugt und mit wenig Wasser tropfenweise so lange nachgewaschen, bis das Filtrat fast farblos durchläuft. Dieses Rohprodukt, bei 100° getrocknet, schmolz zwischen 132°—134°, obwohl es schon bei 128° etwas zu erweichen anfing, und war daher reiner als die reine Säure von Fittig und Petri, die bei 128° schmolz und, unter grossem Verlust, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gewonnen wurde. Zur weiteren Reinigung der Säure krystallisirt man sie aus wenig heissem Essigäther, um eine fast reine Säure vom Schmelzp. 135°—137° zu gewinnen und durch ein weiteres Umkrystallisiren erhält man ein bei 136°—138° constant schmelzendes Produkt[4]), obwohl auch

[1]) Ann. Chem. **195**, 60. [2]) Das. **130**, 10. [3]) Das. **195**, 63.
[4]) Erhitzt man die Schwefelsäure schnell, so findet Schmelzung erst bei 140°—141° statt.

jetzt geringe Erweichung schon bei 130° anfängt. Eine Brombestimmung zeigte die Reinheit dieser Säure.

0,2285 Grm. Säure gaben 0,2208 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für $C_4H_3BrO_4$:	Gefunden:
Br	41,0	41,1 %.

Auch die Brommaleïnsäure, nach der Methode von Fittig und Petri dargestellt und mehrmals aus Essigäther umkrystallisirt, zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Nach Angaben von Bourgoin[1]) entsteht in der Kälte aus brommaleïnsaurem Kalium und Silberoxyd das Salz der Oxymaleïnsäure, eine Angabe, die nach Scherks[2]) unrichtig ist, da dabei kein Bromsilber gebildet wird. Da aber Bourgoin die Brommaleïnsäure nach Angaben von Kekulé aus dibrombernsteinsaurem Baryum und Scherks die seinige nach der Fittig-Petri'schen Methode darstellte, so war es immerhin möglich, dass der Grund einer so auffallenden Differenz in einer Verschiedenheit der Säuren lag; es wurden daher die Versuche von Bourgoin wiederholt. Das saure brommaleïnsaure Baryum wurde nach der Vorschrift von Kekulé dargestellt, aus einem Theil des rohen Salzes das Baryum durch Schwefelsäure gefällt, und das Filtrat mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Beim Zusatz von frisch gefälltem Silberoxyd zu dieser Lösung fand sofort die Bildung von Bromsilber statt, aber die Entstehung desselben hörte schon auf, nachdem etwa ein Zehntel der theoretischen Menge Silberoxyd zugefügt war. Es beruht daher die Angabe von Bourgoin, dass vollständige Entbromung auf diese Weise möglich ist, auf einem Irrthum; wahrscheinlich war die anfängliche Bildung des Silberbromids durch eine Verunreinigung der Brommaleïnsäure veranlasst worden. Um diese Vermuthung zu beweisen, wurde der Rest des Baryumsalzes mit Schwefelsäure zersetzt, und das Filtrat mehrmals mit Aether ausgezogen; man erhält eine krystallinische Masse, die schon bei 120° zu erweichen anfing, und bei 125° schmolz, aber einmalige Krystallisation aus Aether hob den Schmelzpunkt auf 130°—132°, und sodann zweimalige aus Essigäther auf 136°—138°. Die erhaltene Brommaleïn-

[1]) Bull. 19, 482.

[2]) Ann. Chem. 227, 62.

säure stimmte in ihren Eigenschaften durchaus mit der oben gewonnenen Säure überein, und die Identität derselben geht aus den weiter unten beschriebenen Salzen der Säuren, hervor. Das Kaliumsalz der gereinigten Säure, mit Silberoxyd behandelt, zeigte keine Bromsilberbildung; indessen entsteht doch eine kleine Menge desselben bei längerem Stehen, da nach 14tägigem Stehen des Gemisches sich eine merkliche Menge desselben gebildet hatte. Die weitere Angabe von Scherks, dass die freie Säure, mit der erforderlichen Menge von Silberoxyd gekocht, eine klare Lösung geben soll, woraus erst nach längerem Kochen geringe Mengen von Bromsilber sich abscheiden, stimmt nicht mit meiner Erfahrung überein. Reine Brommaleïnsäure, von jeder Darstellungsweise herrührend, in wässriger Lösung mit Silberoxyd, im Verhältniss gleicher Moleküle behandelt, wird in ein schwer lösliches, in kleinen Platten, die oft sternförmig gruppirt sind, krystallisirendes Salz verwandelt, welches beim Erhitzen sich ziemlich leicht zersetzt unter theilweiser Bildung von Bromsilber.[1])

Eine dritte Darstellungsweise der Brommaleïnsäure rührt von Anschütz[2]) her, wonach durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid das Brommaleïnanhydrid entsteht, das an der Luft die Brommaleïnsäure vom Schmelzp. 125°—126° gab. Bei der Wiederholung dieses Versuches bekam ich, wie Anschütz, als Hauptprodukt ein zwischen 205°—216° siedendes Oel und, trotz wiederholter Fractionirung, wollte es mir nicht gelingen, ein constant siedendes Produkt daraus zu isoliren. In der Meinung, dass die jedesmal stattgefundene Zersetzung die Veranlassung zu diesem Resultat sein könnte, wurde das Produkt sofort im Vacuum fractionirt; als Hauptprodukt wurde ein zwischen 103°—106° (20 Mm.) siedendes Oel gewonnen, aber bei erneuten Fractionirungen desselben im Vacuum war wieder kein constant siedendes Produkt zu erhalten. Eine Quantität des bei 103°—106° siedenden Anhydrids wurde durch Wasser in Säure überführt und dieselbe durch wiederholtes fractionirtes Umkrystallisiren aus Essigäther auf seine Einheitlichkeit geprüft. Ich gehe nicht

[1]) Scherks hatte vielleicht das saure Salz in Händen, da nach Kekulé (Ann. Chem. Suppl. 1, 374) dasselbe in Wasser leicht löslich ist.

[2]) Ber. 10, 1884.

weiter auf diese langwierigen Versuche ein, bemerke nur, dass mit Leichtigkeit reine, bei 136°—138° schmelzende Brommaleïnsäure daraus gewonnen werden konnte; eine andere Verbindung konnte nicht isolirt werden.

Ueber die Blei- und Silbersalze der Brommaleïnsäure existiren Angaben, die mit einander nicht übereinstimmen. Nach Kekulé[1]) wird Brommaleïnsäure nicht durch Silbernitrat gefällt, während nach Carius[2]) sich ein krystallinisches Salz rasch aus der Lösung abscheidet; die beiden Forscher stimmen darin überein, dass das Silbersalz der Säure sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet, indem beim Kochen mit Wasser nur wenig Bromsilber gebildet wird. Aus dem Ammoniumsalz fällt, nach Kekulé, das Silbersalz als ein weisser, käsiger Niederschlag, der aus heissem Wasser in weissen Nadeln krystallisirt. Nach meiner Erfahrung wird das Silbersalz aus einer Lösung des Ammoniumsalzes zuerst als weisser, amorpher Niederschlag gefällt, der aber rasch — es lässt sich der Uebergang sehr schön unter dem Mikroskop verfolgen — in stern- oder fächerförmige Gruppen von prismatischen Nadeln übergeht. Mit sehr kleinen Mengen des Salzes gelingt es, dasselbe durch Erhitzen völlig in wässrige Lösung zu bringen, und beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in prismatischen Gruppen wieder ab; aber von einer grossen Beständigkeit in der Wärme kann gar nicht die Rede sein, wie aus der unten beschriebenen quantitativ verfolgten Zersetzung hervorgeht. Das in heissem Wasser schwer lösliche Salz krystallisirt man am besten durch Einführen desselben in viel kochendes Wasser und heisses Abfiltriren von den dabei sich ausscheidenden Brom- und Acetylensilber. Die Angabe von Kekulé über die Nichtfällbarkeit der Säure durch Silbernitrat beruht jedenfalls auf einem Irrthum, denn nach einiger Zeit, bei einigermaassen conc. Lösung, bemerkt man die Ausscheidung eines schweren Niederschlags, der aus dünnen, rhombischen Blättchen besteht. Dieser Niederschlag löst sich ohne Zersetzung in der heissen Mutterlauge und besteht vielleicht aus einem sauren Salz. Die nach den drei angeführten

[1]) Ann. Chem., Suppl. 1, 373. [2]) Das. 149, 268.

Darstellungsweisen erhaltenen Brommaleïnsäuren zeigen keinen Unterschied in Betreff der Silbersalze.

1. 0,5371 Grm. Salz gaben 0,3771 Grm. AgCl.
2. 0,4091 Grm. Salz gaben 0,2866 Grm. AgCl.
3. 0,5426 Grm. Salz gaben 0,3792 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4HBrAg_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Ag	52,73	52,83	52,53	52,62 %

Ueber das Bleisalz giebt es zwei verschiedene Angaben von Kekulé[1]), indem eine Lösung der aus dibrombernsteinsaurem Baryum dargestellten Brommaleïnsäure, mit Bleizucker versetzt, einen weissen Niederschlag giebt, der aber sofort verschwindet, da das Bleisalz in der freien Säure löslich ist, während die bei der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure gewonnene Brommaleïnsäure schon bei Zusatz des ersten Tropfens Bleizucker einen permanenten Niederschlag giebt.

Nach meiner Erfahrung verhalten sich die nach drei verschiedenen Darstellungsweisen gewonnenen Brommaleïnsäuren in wässriger Lösung gegen Bleinitrat gleich, indem zunächst eine weisse, amorphe Fällung entsteht, die sich aber bald wieder auflöst; bei weiterem Zusatz der Bleilösung erhält man zuerst einen weissen, permanenten, amorphen Niederschlag, der nach kurzem Stehen in schlecht ausgebildete, eirunde, mitunter pfeilförmige Krystalle übergeht.

Die Unterschiede, welche Kekulé zwischen Brom- und Metabrommaleïnsäure in ihrem Verhalten gegen Silbernitrat angegeben hat, lassen sich verstehen, da einerseits die Angaben über die Säure aus Dibrombernsteinsäure nicht richtig sind; andererseits sind die Angaben über Metabrommaleïnsäure, der bekannten Brommaleïnsäure, zutreffend, dagegen, angesichts der hervortretenden Differenz zwischen dem Verhalten seiner Metabrommaleïnsäure und gewöhnlicher Brommaleïnsäure gegen Bleinitrat, halte ich, solange man nicht den Beweis bringt, dass auch in diesem Fall ein Irrthum zu Grunde liegt, die Identität derselben für eine offene Frage.

Die von Fittig und Petri angegebene Vorschrift zur Darstellung der Bromfumarsäure aus Isodibrombernsteinsäure

---

[1]) Ann. Chem., Suppl. 1, 373; 130, 2.

ist ebenfalls sehr umständlich; viel leichter ist es, die Säure mit dem dreifachen Gewicht Wasser etwa 4 Stunden lang am Rückflusskühler zu kochen, das Produkt in einer Schale auf dem Wasserbad fast zur Trockne zu verdampfen, nicht völlig, da die Bromfumarsäure in Mineralsäure wenig löslich ist, den Rückstand unter Druck zu filtriren und sorgfältig mit wenig Wasser nachzuwaschen. Man erhält auf diese Weise fast reine Bromfumarsäure, da dieselbe zwischen 180°—182° schmilzt, obwohl sie schon von 174° an etwas zusammenfällt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Essigäther, woraus sie sich in dicken, dreiseitigen Prismen abscheidet, gelingt es, den Schmelzpunkt auf 185°—186° zu erhöhen, während Fittig und Petri 177°—178° als den Schmelzpunkt angeben. Ein leichter zugängliches Ausgangsprodukt zur Gewinnung der Bromfumarsäure ist die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure; dieselbe ist zunächst durch vierstündiges Kochen mit der dreifachen Menge Wasser in Brommaleïnsäure zu verwandeln, dann auf dem Wasserbade ganz zur Trockne, oder besser, zuerst auf freier Flamme etwa zu zwei Drittheilen einzuengen, die kalte Lösung mit Salzsäure theilweise zu sättigen und die Lösung 2 Stunden lang zu erhitzen. Beim starken Einengen der Lösung auf dem Wasserbade fällt der grösste Theil der gebildeten Bromfumarsäure aus, die bei 177°—179° schmilzt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Essigäther den Schmelzp. 185°—186° zeigte; dieselbe erwies sich mit der aus Isodibrombernsteinsäure dargestellten Säure in jeder Beziehung identisch. Denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften zeigte die Bromfumarsäure, die nach Anschütz durch Kochen von reiner Brommaleïnsäure mit verdünntem Bromwasserstoff gewonnen wurde, eine Umwandlung, die auch bei Anwendung von Salzsäure vor sich geht.

Unter den Angaben über die Silber- und Bleisalze der Bromfumarsäure und der sogenannten Parabrommaleïnsäure von Kekulé herrschen bedeutende Widersprüche. Nach Carius[1]) wird das Silbersalz aus einer Lösung der freien Säure als krystallinischer Niederschlag gefällt, der ohne Zersetzung leicht von warmem Wasser aufgenommen wird und ein sehr bestän-

[1]) Ann. Chem. 149, 266.

diges Salz bildet, dagegen nach Kekulé[1]) ist das Silbersalz aus Isodibrombernsteinsäure dargestellter Bromfumarsäure so unbeständig, dass es mit ausnehmender Leichtigkeit beim Kochen mit Wasser sich zersetzt, dagegen löst sich das Salz der Parabrommaleïnsäure[2]) in heissem Wasser, indem nur wenig Bromsilber dabei entsteht.

Nach meinen Versuchen wird beim Zusatz von Silbernitrat zu einer, selbst ziemlich verdünnten, Lösung der Bromfumarsäure allmählich ein krystallinischer Niederschlag gebildet, der meist aus rundlichen Gruppen von Prismen besteht, einzelne Krystalle haben eine rhomboïde Gestalt. Dieses Salz ist ziemlich leicht löslich in der heissen Mutterlauge, schwer und unter geringer Zersetzung in heissem Wasser löslich. Das unten angeführte quantitative Studium dieser Zersetzung zeigt, dass dieses Salz bedeutend stabiler als das brommaleïnsaure Silber ist. Die auf verschiedene Weise erhaltene Bromfumarsäure zeigt keine Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Silbernitrat, auch nicht in der Beständigkeit der Silbersalze, und damit ist bewiesen, dass die sogenannte Paramaleïnsäure von Kekulé nur die Bromfumarsäure darstellt.

1. 0,6810 Grm. Silbersalz der aus Isodibrombernsteinsäure gewonnenen Bromfumarsäure enthielt kein Krystallwasser, und gab 0,4757 Grm. AgCl.

2. 0,5181 Grm. Silbersalz der aus Dibrombernsteinsäure gewonnenen Bromfumarsäure enthielt kein Krystallwasser, und gab 0,3639 Grm. AgCl.

3. 0,5856 Grm. Silbersalz der aus Brommaleïnsäure u. HBr gewonnenen Bromfumarsäure enthielt kein Krystallwasser, und gab 0,4084 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4HBrO_4Ag_2$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
Ag	52,73	52,5	52,79	52,49 %.

Das Bleisalz, nach Carius, entsteht aus der freien Säure durch Zusatz von Bleiacetat als amorpher Niederschlag ohne Krystallwasser; nach Kekulé, wird zunächst ein weisser Niederschlag gefällt, der sich aber im Ueberschuss der Säure auflöst, bei weiterem Zusatz wird der Niederschlag permanent und nach Erwärmung scheidet sich aus der kalten Lösung ein körniger Niederschlag ab. Das aus einer Lösung des Salzes im überschüssigen Bleiessig gefällte Salz ist krystallinisch und enthält 2 Mol. Krystallwasser. Die beiden Angaben zeigen,

[1]) Ann. Chem. Suppl. 2, 91. [2]) Das. 130, 1.

wie geringe Verunreinigungen die Eigenschaften eines Salzes verändern können, da beim Zusatz von Bleiacetatlösung zu einer wässrigen Lösung der Säure zunächst eine amorphe Fällung entsteht, die sich wieder auflöst, aber beim Stehen der Lösung scheiden sich glänzende Prismen ab. Setzt man genügend Bleiacetat zu, um einen permanenten Niederschlag zu bilden, so hat dieser ein körnig-krystallinisches Aussehen; man kann aber mit blossem Auge verfolgen, wie die Körner in Lösung gehen, um Krystalle zu bilden, welche rasch wachsen; zuletzt entstehen sternförmige Gruppen von Prismen. Einmal krystallinisch, ist der Niederschlag fast unlöslich im Ueberschuss von Bleiacetat; im körnigen Zustande wird er indessen leicht aufgenommen und beim Stehen scheiden sich weisse Platten aus. Es existirt kein Unterschied in dem Verhalten der auf verschiedene Weise dargestellten Bromfumarsäure gegen Bleiacetat. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

1. 0,5014 Grm. des Bleisalzes der aus Isodibrombernsteinsäure dargestellten Bromfumarsäure verloren 0,0433 Grm. Wasser bei 125°.

2. 0,6281 Grm. des Bleisalzes der aus Brommaleïnsäure dargestellten Bromfumarsäure verloren 0,0537 Grm. Wasser bei 125°.

1. 0,5066 Grm. lufttrocknes Bleisalz der aus Isodibrombernsteinsäure herrührenden Bromfumarsäure gaben 0,3548 Grm. $PbSO_4$.

2. 0,5215 Grm. lufttrocknes Bleisalz der aus Brommaleïnsäure herrührenden Bromfumarsäure gaben 0,3634 Grm. $PbSO_4$.

	Berechnet für $C_4BrHO_4Pb, 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	8,30	8,52	8,55 %
Pb	47,48	47,81	47,59 „ .

Auch die Bromfumarsäure verschiedener Herkunft wurde durch fractionirte Krystallisation auf ihre Einheitlichkeit geprüft; es gelang aber nicht, ausser dieser Säure, einanderes Produkt aus den Reactionsprodukten zu isoliren. Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Zersetzung von Dibrombernsteinsäure keine Bromfumarsäure, oder aus Isodibrombernsteinsäure keine Brommaleïnsäure als Nebenprodukte sich bilden, eignet sich, wegen der grossen Löslichkeit der beiden ungesättigten Säuren[1]), nicht die Trennung durch Krystalli-

[1]) Die Differenz der Löslichkeit ist grösser im Essigäther als im Wasser, und eine ungefähre Trennung erreicht man mit diesem Lösungsmittel, wenn die beiden Säuren in bedeutenden Mengen vorhanden sind

sation; da man aber bei der Zersetzung anderer $\alpha\beta$-Dihalogensäuren immer ein Gemisch von zwei ungesättigten Halogensäuren erhält, so liegt die Möglichkeit vor, dass man die Bildung der zweiten Säure übersehen hat. Nach einigen Versuchen wurde in den sauren Kaliumsalzen der Brommaleïn und Bromfumarsäure ein Mittel gefunden, die entsprechenden Säuren zn trennen.

Beim Versetzen einer ziemlich verdünnten Lösung von bromfumarsaurem Kalium mit genügend freier Säure, um das saure Salz zu bilden, fällt sofort ein in weissen Platten mit abgeschnittenen Enden krystallisirendes, schwer lösliches Salz, während beim entsprechenden Versuch mit Brommaleïnsäure, nur bei Anwendung einer conc. Lösung, das saure Salz in kleinen Prismen mit abgeschnittenen Enden abgeschieden wird. Die Löslichkeitsbestimmungen der beiden Salze ergaben folgende Resultate.

6,4413 Grm. der bei 14° gesättigten Lösung des sauren bromfumarsauren Kaliums enthielten 0,2616 Grm. Salz.

5,564 Grm. der bei 14° gesättigten Lösung des sauren brommaleïnsauren Kaliums enthielten 1,5768 Grm. Salz.

Es lösten sich danach in 100 Thln. Wasser bei 14° nur 4,04 Thle. des bromfumarsauren, dagegen 28,8 Thle. des brommaleïnsauren Kaliums.

2,34 Grm. der zwischen 123°—128° schmelzenden, aus Dibrombernsteinsäure nach der Fittig-Petri'schen Methode dargestellten Brommaleïnsäure wurden in neutrales Kaliumsalz verwandelt, und das gleiche Gewicht der freien Säure der Lösung zugefügt; da aus der Lösung (dieselbe wog 21 Grm.) auch bei längerem Stehen keine Krystalle sich ausschieden, so wurde sie im Vacuum bis auf 13 Grm. eingeengt und das ausgeschiedene, 1,2 Grm. wiegende Salz mit 5 Grm. Wasser in der Kälte ausgezogen. Aus dem Rückstand wurde die freie Säure als eine zwischen 179°—182° schmelzende Säure gewonnen, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Essigäther auf 184°—186° erhöht wurde, und die in jeder Beziehung mit Bromfumarsäure sich identisch erwies, wie dies weiter durch Darstellung der charakteristischen Blei- und Silbersalze bewiesen wurde. Aus der Menge derselben kann man schliessen,

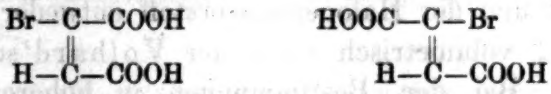
dass 2%—3% Bromfumarsäure bei der Zersetzung von Dibrombernsteinsäure mit Wasser gebildet werden.

Die rohe Bromfumarsäure, aus Isodibrombernsteinsäure wurde ebenfalls in saures Salz verwandelt, nach mehrtägigem Stehen vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat zu einem Drittheil eingeengt, vom Niederschlag abgesaugt und die Operation nochmals wiederholt. Aus der letzten Mutterlauge gelang es, eine Säure zu isoliren, die schon bei 120° zusammenfiel und bei 125°—135° schmolz, aber die Menge war nicht hinreichend, um die Bildung von Brommaleïnsäure mit Sicherheit nachzuweisen.

Man kann auch Brommaleïnsäure aus Dibrombernsteinsäure, und Bromfumarsäure aus Isodibrombernsteinsäure durch Behandlung derselben mit wässrigem Kali in der Kälte darstellen; die Methode ist aber nicht zu empfehlen, da immer, besonders im letzten Falle, Acetylendicarbonsäure als Nebenprodukt gebildet wird.

Ueber die relative Halogenwasserstoffabspaltung bei den Monohalogenfumar- und maleïnsäuren.

Nach den allgemein angenommenen, zunächst auf die Fähigkeit der Anhydridbildung gegründeten Configurationen der Brommaleïn- und Bromfumarsäure:



sollte Bromwasserstoffsäure aus der ersten Säure bedeutend leichter abgespalten werden, als aus der zweiten Verbindung. J. Wislicenus[1]) führte bei den entsprechenden β-Chlorcrotonsäuren an, dass ein solcher Schluss „doch wohl auf der Hand" liege, und benutzte diese directe Folgerung der van't Hoff'schen Hypothese überall bei seinen stereochemischen Speculationen und Untersuchungen. Trotzdem schien mir dieser Schluss sehr zweifelhaft; denn er stand mit einem von mir[2]) vor mehreren Jahren angegebenen Satze im Widerspruch, wonach die höher schmelzende von zwei alloïsomeren Halogensäuren leichter Halogenwasserstoff abspalten sollte, als die niedriger schmelzende

[1]) Ann. Chem. 248, 351.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 5.

Verbindung. Nach dieser Regel wäre es die Bromfumar- und nicht die Brommaleïnsäure, die Bromwasserstoff am leichtesten abgeben sollte, und diese Folgerung fand eine weitere Stütze durch den Befund[1]), dass es erstere Säure ist, die, entgegen der stereochemischen Auffassung der Reaction, direct bei der Addition von Bromwasserstoff zu Acetylendicarbonsäure entsteht. Es ist dies auch das Verhältniss bei den β-Chlorcrotonsäuren, wo aus der höher schmelzenden, bei der Addition von Salzsäure zu Tetrolsäure entstehenden Säure, Salzsäure leichter abgespalten werden kann, als aus der niedriger schmelzenden Säure. Es war also von theoretischer Wichtigkeit zu entscheiden, ob die stereochemische Deduction oder meine empirisch ermittelte Gesetzmässigkeit im vorliegenden Fall zu dem richtigen Schluss führen würde, und es wurden daher die Verhältnisse einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen.

Zur Ausführung der Versuche wurden gleiche Mengen der zu vergleichenden chemisch reinen Säuren mit meistens etwas mehr als der theoretischen Menge wässriger Kalilauge, unter Wasserabkühlung, nach und nach übergossen und die in demselben Gefäss unter Wasser stehenden Flaschen in einen Raum gestellt, der einem Temperaturwechsel nur wenig ausgesetzt war. Nach einer gewissen Zeit wurden gleiche, aliquote Theile der Lösungen abgewogen, mit Salpetersäure angesäuert und der Halogenwasserstoff entweder als Halogensilber oder volumetrisch nach der Volhard'schen Methode bestimmt. Bei den Bestimmungen in höherer Temperatur wurden die zwei Proben enthaltenden Flaschen gleichzeitig in kochendes Wasser eingeführt, dieselben nach einiger Zeit herausgenommen, schnell abgekühlt und angesäuert. In allen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur war ein hervorspringender Unterschied zwischen den Resultaten bei den Halogenfumar- und -maleïnsäuren bemerkbar, indem man bei den Fumarderivaten einen bedeutenden Niederschlag erhielt und beim Kochen der Flüssigkeit stets eine Gasentwicklung stattfand, während der Niederschlag bei den Maleïnderivaten sehr gering war und keine oder höchst unbedeutende Gasentwicklung beim Kochen der Lösung vor sich ging. Die angewandte Kalilösung enthielt 0,0425 Grm. KOH in 1 Ccm.

[1]) A. Michael, dies. Journ. [2] 46, 222.

I. 0,2784 Grm. Chlormaleïnsäure gaben mit 9 Ccm. KOH (Theorie 8 Ccm.) nach 48stündigem Stehen bei etwa 10° 0,0022 Grm. AgCl.
0,2784 Grm. Chlorfumarsäure gaben mit 9 Ccm. KOH (Theorie 8 Ccm.) nach 48stündigem Stehen bei etwa 10° 0,1133 Grm. AgCl.
0,2784 Grm. Chlormaleïnsäure gaben mit 9 Ccm. KOH (Theorie 8 Ccm.) nach 96stündigem Stehen bei etwa 10° 0,0051 Grm. AgCl.
0,2784 Grm. Chlorfumarsäure gaben mit 9 Ccm. KOH (Theorie 8 Ccm.) nach 96stündigem Stehen, bei etwa 10° 0,2080 Grm. AgCl.

II. 0,2358 Grm. Chlormaleïnsäure gaben mit8 Ccm. KOH (Theorie 7 Ccm.) nach 48stündigem Stehen bei etwa 10° 0,0025 Grm. AgCl.
0,2358 Grm. Chlorfumarsäure gaben mit 8 Ccm. KOH (Theorie 7 Ccm.) nach 48stündigem Stehen bei etwa 10° 0,1026 Grm. AgCl.
0,2358 Grm. Chlormaleïnsäure gaben mit 8 Ccm. KOH (Theorie 7 Ccm.) nach 96stündigem Stehen bei etwa 10° 0,0047 Grm. AgCl.
0,2358 Grm. Chlorfumarsäure gaben mit 8 Ccm. KOH (Theorie 7 Ccm.) nach 96stündigem Stehen bei etwa 10° 0,1774 Grm. AgCl.

III. 0,3012 Grm. Chlormaleïnsäure gaben mit 9 Ccm. KOH (Theorie 8 Ccm.) nach 40stündigem Stehen bei etwa 18°—20° 0,0047 Grm. AgCl.
0,3012 Grm. Chlorfumarsäure gaben mit 9 Ccm. KOH (Theorie 8 Ccm.) nach 40stündigem Stehen bei etwa 18°—20° 0,1810 Grm. AgCl.

IV. 0,3624 Grm. Chlormaleïnsäure gaben mit 12 Ccm. KOH (Theorie 11 Ccm.) nach 15 Minuten bei 100° 0,2599 Grm. AgCl.
0,3624 Grm. Chlorfumarsäure gaben mit 12 Ccm. KOH (Theorie 11 Ccm.) nach 15 Minuten bei 100° 0,3364 Grm. AgCl.

Diese Resultate werden übersichtlicher, indem man dieselben, und die daraus hergeleiteten Folgerungen, tabellarisch zusammenfasst.

Angewandte Säure	Zeitdauer des Versuches	Gewicht d. gebildeten HCl Grm.	Procent gebildeter HCl	Proc. der Salzsäureabspaltung auf 100% berechnet	Verhältniss der Salzsäureabspalt. bei Chlormaleïn- zu Chlorfumarsäure
I. Versuchsreihe, bei etwa 10° ausgeführt:					
lormaleïnsäure	48 Stunden	0,0005	0,18	0,7	1 zu 55,6
lorfumarsäure	48 „	0,0278	10,33	42,5	
lormaleïnsäure	96 „	0,0012	0,44	1,7	1 zu 44
lorfumarsäure	96 „	0,0528	18,97	77,8	
II. Versuchsreihe, bei etwa 10° ausgeführt:					
lormaleïnsäure	48 Stunden	0,0006	0,26	1,1	1 zu 43,5
lorfumarsäure	48 „	0,0260	11,05	45,5	
lormaleïnsäure	96 „	0,0012	0,51	2,1	1 zu 37,5
lorfumarsäure	96 „	0,0450	19,10	79,1	

Angewandte Säure	Zeitdauer des Versuches	Gewicht d. gebildeten HCl Grm.	Procent gebildeter HCl	Proc. der Salzsäure-abspaltung auf 100% berechnet	Verhältniss der Salzsäureabspalt. bei Chlormalein- z. Chlorfumarsäure
III. Versuchsreihe, bei 18°—20° ausgeführt:					
Chlormaleïnsäure	40 Stunden	0,0012	0,39	1,6	1 zu 39,0
Chlorfumarsäure	40 „	0,0459	15,20	62,6	
IV. Versuchsreihe, bei 100° ausgeführt:					
Chlormaleïnsäure	15 Minuten	0,0659	18,21	74,90	1 zu 1,2
Chlorfumarsäure	15 „	0,0854	23,56	97,04	

Man ersieht aus diesen Resultaten, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Salzsäureabspaltung aus der Chlormaleïnsäure im Vergleich mit der aus der Chlorfumarsäure sehr gering ist, und zwar bei 10° ist nach 48 Stunden etwa 48 Mal mehr Salzsäure aus Chlorfumarsäure als aus Chlormaleïnsäure unter absolut den gleichen Bedingungen ausgetreten. Das Verhältniss bei längerem Stehen ist etwas niedriger, nach 96 Stunden ist etwa 40 Mal soviel Salzsäure aus Chlorfumarsäure ausgetreten, aber dies ist leicht erklärlich, da die Bedingungen nun gerade der Abspaltung aus Chlormaleïnsäure günstiger sind. Die Geschwindigkeit der Salzsäureabspaltung ist bekanntlich von der Stärke der angewandten Kalilauge abhängig und ist, im Allgemeinen, um so schneller, je concentrirter diese angewandte Lauge ist. Bei den Versuchen mit Chlormaleïnsäure ist, wegen der geringen Menge Kali, das nach 48 Stunden verbraucht wird, die Lauge in fast angewandter Stärke vorhanden, dagegen bei der Chlorfumarsäure existirt sie nur etwa in der Hälfte der ursprünglichen Concentration. Selbst nach wenigen Stunden übt dieser Sachverhalt wohl einen sehr bedeutenden Einfluss bei der Chlorfumarsäure aus, und, wenn man das relative Verhältniss nach kürzerer Zeit ermitteln würde, so wäre das Abspaltungsverhältniss unzweifelhaft weit über 48, und die höhere Zahl wäre auch dem wirklichen Verhältniss näher.

Bei den Versuchen zur Ermittlung der Abspaltungsverhältnisse der Brommaleïn- und Bromfumarsäure sind die bei den chlorhaltigen Säuren angeführten Bedingungen innegehalten worden, nur wurden sämmtliche Brombestimmungen nach der Volhard'schen Methode ausgeführt, wozu eine Silbernitrat-

lösung angewandt wurde, von der 1 Ccm. 0,00691 Grm. Bromwasserstoff entsprach; es ist auch hervorzuheben, dass bei jedem Versuche in den Versuchsreihen I und III immer 1 Ccm. mehr Kalilösung als die theoretische Menge angewandt wurde, während bei II die theoretische Menge wirksam war.

I. 0,3469 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 24 Stunden, bei etwa 10°, 1,1 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3469 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 24 Stunden, bei etwa 10°, 18,1 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3469 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 48 Stunden, bei etwa 10°, 1,85 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3469 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 48 Stunden, bei etwa 10°, 19,4 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3469 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 96 Stunden, bei etwa 10°, 3,7 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3469 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 96 Stunden, bei etwa 10°, 21,0 Ccm. Silbernitratlösung.

II. 0,3006 Grm. Brommaleïnsäure erforderten anch 24 Stunden, bei etwa 10°, 0,9 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3006 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 24 Stunden, bei etwa 10°, 15,5 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3205 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 48 Stunden, bei etwa 10°, 1,8 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3205 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 48 Stunden, bei etwa 10°, 16,4 Ccm. Silbernitratlösung.

III. 0,3012 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 24 Stunden, bei etwa 10°, 0,9 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3012 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 24 Stunden, bei etwa 10°, 16,1 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3012 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 48 Stunden, bei etwa 10°, 1,7 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3012 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 48 Stunden, bei etwa 10°, 17,1 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3012 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 96 Stunden, bei etwa 10°, 3,5 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3012 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 96 Stunden, bei etwa 10°, 18,0 Ccm. Silbernitratlösung.

IV. 0,3015 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 5 Minuten, bei 100°, 15,2 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3015 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 5 Minuten, bei 100°, 17,9 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3015 Grm. Brommaleïnsäure erforderten nach 10 Minuten, bei 100°, 16,8 Ccm. Silbernitratlösung.

0,3015 Grm. Bromfumarsäure erforderten nach 10 Minuten, bei 100°, 18,1 Ccm. Silbernitratlösung.

Angewandte Säure	Zeitdauer des Versuches	Gewicht d. gebildeten HBr Grm.	Procent gebildeter HBr	Proc. der Bromwasserstoffabspalt. auf 100 % berechnet	Verhältniss d. HBr-Abspalt. bei Brommal. zu Bromfum.
I. Versuchsreihe, bei etwa 10° ausgeführt:					
Brommaleïnsäure	24 Stunden	0,0076	2,17	5,24	1 zu 16,5
Bromfumarsäure	24 „	0,1250	35,78	86,50	
Brommaleïnsäure	48 „	0,0128	3,49	8,45	1 zu 11,0
Bromfumarsäure	48 „	0,1341	38,33	93,85	
Brommaleïnsäure	96 „	0,0255	7,31	17,67	1 zu 5,6
Bromfumarsäure	96 „	0,1451	41,50	100,00	
II. Versuchsreihe, bei etwa 10° ausgeführt:					
Brommaleïnsäure	24 Stunden	0,0055	1,84	4,44	1 zu 19,3
Bromfumarsäure	24 „	0,1071	35,61	86,06	
Brommaleïnsäure	48 „	0,0124	3,88	9,32	1 zu 10,2
Bromfumarsäure	48 „	0,1264	39,55	95,78	
III. Versuchsreihe, bei etwa 10° ausgeführt:					
Brommaleïnsäure	24 Stunden	0,0062	2,06	4,98	1 zu 17,9
Bromfumarsäure	24 „	0,1112	36,94	89,30	
Brommaleïnsäure	48 „	0,0117	3,81	9,28	1 zu 10,0
Bromfumarsäure	48 „	0,1161	38,54	93,17	
Brommaleïnsäure	96 „	0,0242	8,06	19,20	1 zu 5,2
Bromfumarsäure	96 „	0,1244	41,31	100,00	
IV. Versuchsreihe, bei 100° ausgeführt:					
Brommaleïnsäure	5 Minuten	0,1050	34,82	84,15	1 zu 1,2
Bromfumarsäure	5 „	0,1237	41,02	99,42	
Brommaleïnsäure	10 „	0,1159	38,52	93,11	1 zu 1,1
Bromfumarsäure	10 „	0,1250	41,48	100,00	

Es geht aus diesen Resultaten hervor, dass bei der Brom-, wie bei der Chlormaleïnsäure, bei gewöhnlicher Temperatur, die Bromwasserstoffabspaltung ungefähr proportional der Zeit ist, ein Verhältniss, das bei längerem Stehen, wegen grösserer Verdünnung des Alkalis, jedenfalls nicht bestehen würde. Sehr bemerkbar macht sich dieser Einfluss bei der Bromfumarsäure, da nach 24 Stunden in der Kälte 86 %—89 % der theoretischen Menge HBr, nach 48 Stunden nur noch 4 %—7 % abgespalten wird und die Reaction erst nach etwa 96 Stunden ganz vollendet ist. Wie zu erwarten war, ist die Halogenwasser-

stoffabspaltung bedeutend leichter bei den Brom- als bei den Chlorsäuren und zwar, nach 48 Stunden bei 10°, ist das Verhältniss etwa 10 Mal grösser bei der Brommaleïnsäure und etwa 2 Mal so gross bei der Bromfumarsäure; im letzteren Fall ist das so viel kleinere Verhältniss jedenfalls durch die Alkaliabschwächung theilweise verursacht; nach kürzerer Zeit wäre es wohl bedeutend grösser. Diese Thatsache ist auch der Grund, dass bei den Bromsäuren das relative Verhältniss geringer ist, als bei den Chlorsäuren, denn schon nach 24 Stunden ist 2 Mal so viel Bromfumarsäure zerlegt, als nach 48 Stunden bei der Chlorfumarsäure; aber trotzdem ist nach 24 Stunden aus der Bromfumarsäure etwa 18 Mal mehr HBr ausgetreten, als bei der Brommaleïnsäure. Ein richtigeres Bild von der relativen Leichtigkeit der Abspaltung wäre offenbar nur dann erhaltbar, wenn man in beiden Fällen, nach kurzem Zeitverlauf, durch Alkalizusatz einen gleichen Ueberschuss desselben einhalten könnte; aber ein sehr annäherndes Bild wäre auch zu gewinnen, wenn man die Halogenwasserstoffabspaltung nach ganz kurzer Zeit ausführen würde. Ich möchte die Ueberzeugung aussprechen, dass solche Versuche zeigen werden, dass Halogenwasserstoff jedenfalls 100 Mal leichter aus den Halogenfumarsäuren als aus Halogenmaleïnsäuren austreten wird.

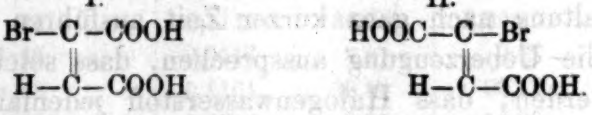
Die Versuche bei 100° sind wegen der grossen Leichtigkeit der Säureabspaltung unter diesen Bedingungen von keiner theoretischen Bedeutung; denn schon nach 5 Minuten ist die Reaction bei der Bromfumarsäure vollendet und selbst bei der Brommaleïnsäure sind nach 10 Minuten 93% an Bromwasserstoff gebildet. Es kann daher von der Ermittlung der relativen Verhältnisse der Bromwasserstoffabspaltung aus solchen Versuchen nicht die Rede sein.

Relative Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der Brommaleïn- und fumarsäure.

Eine andere, directe chemische Folgerung der van't Hoff'schen Hypothese, die bis jetzt im Laufe dieser Untersuchungen nicht als irrig bewiesen wurde, ist die, auch zuerst von J. Wislicenus hervorgehobene stereochemische Erklärung

der Kohlendioxydabspaltung aus den Salzen gewisser β-Halogensäuren. Nach dieser Auffassung sollte die Zerlegung nur dann stattfinden, wenn Metall und Halogen „plansymmetrisch" zu einander sind. Es ist auch dies ein Satz, der von Wislicenus consequent bei seinen Arbeiten und Betrachtungen durchgeführt und als unbedenklich richtig angenommen wurde. Denselben experimentell zu prüfen, hat man für unnöthig gehalten; trotzdem aber gehört er zu derselben Kategorie von irrigen Annahmen, wie die anderen stereochemischen Folgerungen. Wenn man einen stereochemischen Schluss aus der directen Bildung von Bromfumarsäure aus Bromwasserstoff und Acetylendicarbonsäure und aus der ungleich grösseren Fähigkeit derselben Bromwasserstoff abzugeben, als die Brommaleïnsäure, ziehen wollte, so würde man unbedenklich annehmen, dass Wasserstoff und Brom in Bromfumarsäure „plansymmetrisch" zu einander sind, und es käme dieser Säure die Configuration I zu, während II für die Brommaleïnsäure angenommen werden müsste:

I. II.



Man dürfte nun weiter auf stereochemische Weisse schliessen, dass, wenn es gelänge, Kohlendioxyd aus den Salzen dieser Säuren abzuspalten, diese Zersetzung leichter bei der Brommaleïnsäure als bei der Bromfumarsäure vor sich gehen sollte, eine Folgerung, die gerade entgegengesetzt den Schlüssen von Wislicenus ist.

Die Alkalisalze der Brommaleïn- und -fumarsäure in wässriger Lösung sind bekanntlich beim Kochen beständig; erhitzt man solche Lösungen im zugeschmolzenen Rohr, so findet ganz beträchtliche Bildung von Kohlendioxyd neben Acetylen statt, aber diese Reaction eignete sich nicht zum Studium der vorliegenden Frage. Bei der Prüfung des Verhaltens von verschiedenen Salzen der Säuren zeigte sich, dass die Silbersalze verhältnissmässig leicht unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt werden, und es wurden daher Versuche mit diesen Salzen angestellt.

Zur Ausführung der Versuche wurden gleiche Mengen der

Bromsäuren abgewogen, dieselben in etwas Wasser gelöst, die Lösung genau neutralisirt und mit wässrigem Silbernitrat, im Verhältniss zur Bildung der neutralen Salze, versetzt. Die Lösungen wurden dann in gleich grosse, etwas mehr als 50 Ccm. fassende Kolben gebracht, mit Wasser bis auf 50 Ccm. verdünnt und die Kolben mit Rückflusskühlern verbunden, welche mit $CaCl_2$- und KOH-Röhren verbunden waren, wie man bei einer Verbrennung zu thun pflegt. Die Kolben wurden gleichzeitig in kochendes Wasser eingetaucht, nach bestimmter Zeit schnell abgekühlt, und das freigewordene Kohlendioxyd durch Wägung der Kaliröhren bestimmt. Das Verhalten dieser Silbersalze beim Erhitzen mit Wasser, ist wesentlich verschieden; während das Salz der Bromfumarsäure nur langsam dunkler wurde und als schwerer Niederschlag am Boden des Gefässes blieb, zeigte sich die grössere Zersetzung des brommaleïnsauren Silbers durch rasches Verändern desselben zu einem dunkelbraunen Niederschlag und langsames Aufbrausen, das durch entweichendes Kohlendioxyd, gemengt mit etwas Acetylen, verursacht wurde. Die erhaltenen Resultate sind offenbar etwas zu hoch ausgefallen, da nach jeder Wägung etwas Luft in den Apparat eingetreten ist, welche zum Theil die Kaliröhren passirte; indessen wurde für möglichst gleichen Rauminhalt der angewandten Apparate in beiden Fällen gesorgt, und die Resultate geben deshalb doch ein treues Bild der relativen Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung.

Angewandte Säure	Gewichtsmenge Grm.	Zeitdauer des Versuches	Gewicht d. gebildeten CO_2 Grm.	Procent der CO_2-Abspalt.	Verhältniss der CO_2-Abspaltung bei bromfumarzu brommaleïnsaurem Silber
I. Versuchsreihe, bei 100° ausgeführt:					
romfumarsäure	1,934	2 Stunden	0,047	2,48	1 zu 4,3
rommaleïnsäure	„	2 „	0,220	10,85	
romfumarsäure	„	5 „	0,1143	5,91	1 zu 2,8
rommaleïnsäure	„	5 „	0,3231	16,70	
romfumarsäure	„	10 „	0,1185	9,74	1 zu 2,1
rommaleïnsäure	„	10 „	0,401	20,75	
romfumarsäure	„	18 „	0,2845	14,71	1 zu 1,5
rommaleïnsäure	„	18 „	0,440	22,77	

Angewandte Säuue	Gewichtsmenge Grm.	Zeitdauer des Versuches	Gewicht d. gebildeten CO_2 Grm.	Procent der CO_2-Abspalt.	Verhältniss der CO_2-Abspaltung bei bromfumar- zu brommaleïn- saurem Silber
II. Versuchsreihe, bei 100° ausgeführt:					
Bromfumausäure	2,0175	2 Stunden	0,0490	2,43	1 zu 4,3
Brommaleïnsäure	„	2 „	0,2130	10,55	
Bromfumarsäure	„	5 „	0,1159	5,70	1 zu 2,8
Brommaleïnsäure	„	5 „	0,3267	16,14	
Bromfumarsäure	„	10 „	0,1942	9,61	1 zu 2,1
Brommaleïnsäure	„	10 „	0,4052	20,08	
Bromfumarsäure	„	18 „	0,2929	14,53	1 zu 1,5
Brommaleïnsäure	„	18 „	0,4609	22,82	
Bromfumarsäure	„	30 „	0,3825	18,91	1 zu 1,3
Brommaleïnsäure	„	30 „	0,4880	24,22	
Bromfumarsäure	„	40 „	0,4370	21,66	1 zu 1,2
Brommaleïnsäure	„	40 „	0,5181	25,65	

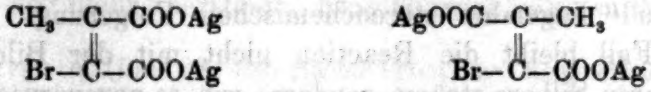
Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Kohlendioxydabspaltung bei bromfumarsaurem Silber bis zu 10stündigem Erhitzen nahezu verhältnissmässig der Zeitdauer ist, während bei demselben Salz der Brommaleïnsäure die Geschwindigkeit des Zersetzens schnell mit der Zeit abnimmt; allerdings ist im letzteren Fall schon nach 2 Stunden eine grössere Menge Kohlendioxyd entstanden, als im ersteren Falle nach 10stündigem Erhitzen. Als ungefähres Maass der relativen Zersetzbarkeit wird man die nach kurzer Zeit erhaltenen Resultate nehmen müssen, da unter diesen Bedingungen die Resultate weniger durch Nebenwirkungen beeinflusst sind, und demnach giebt das brommaleïnsaure Silber etwa 4,3 Mal leichter Kohlendioxyd ab, als das bromfumarsaure Salz. In diesem Resultat liegt zu gleicher Zeit der Beweis, dass die Kohlendioxydabspaltung eine directe Folge der Bildung des Bromsilbers ist und nicht, wie man vielleicht meinen könnte, dass zunächst Bromwasserstoff unter Bildung von acetylendicarbonsaurem Silber entsteht, welches Salz unter Kohlendioxydabgabe sich weiter zersetzt. In dem Fall hätte man, wegen des ungleich grösseren Zerfalls der Bromfumarsäure, das Verhältniss gerade umgekehrt erwarten sollen.

Beim Zerfallen von Brommaleïnsäure, unter Bildung von einem Molekül Kohlendioxyd, sollten 22,56% des Gases ent-

stehen, und dieses Verhältniss wird schon vor 18stündigem Erhitzen erreicht, während bei der Bromfumarsäure nach selbst 40stündigem Erhitzen nur 21,6% Kohlendioxyd entstanden sind. Bei der Brommaleïnsäure gehen bei längerem Erhitzen immer weitere Mengen Kohlendioxyds fort, sodass die Reaction keineswegs mit der Bildung von propiolsaurem Silber stehen bleibt; es ist mir auch nicht gelungen, die Entstehung von Propiolsäure nachzuweisen. Das Silbersalz der Tetrolsäure ist nicht beständig, sondern zerfällt schon in der Kälte in CO_2 und Allylen[1]), und ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, dass propiolsaures Silber analoger Weise in CO_2 und Acetylen sich zersetzt. Die Bildung von freiem Acetylen habe ich sowohl beim brommaleïn- wie beim bromfumarsaurem Silber beobachtet; in weit grösserer Menge wurde es aus den Niederschlägen erhalten. Dieselben bestanden zum Theil aus Acetylensilber, da beim Erhitzen mit Salzsäure Acetylen reichlich abgegeben wurde, welches in beiden Fällen die bekannten Reactionen zeigte. Die Filtrate von diesen Niederschlägen enthielten in beiden Fällen unzersetzte Säure, die durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether gewonnen wurde. Für uns ist aber die aus diesen Versuchen unzweifelhaft hervorgehende, im Widerspruch mit den jetzigen stereochemischen Ansichten stehende Thatsache wichtig, dass brommaleïnsaures Silber bedeutend leichter als das bromfumarsaure Silber unter Kohlendioxydbildung zerfällt.

Relative Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der Bromcitracon- und Brommesaconsäure.

Nach der stereochemischen Auffassung der Configurationen von bromcitracon- und brommesaconsaurem Silber:



sollte das zweite Salz leichter CO_2 abgeben, als das erste Salz; es war von Interesse zu ermitteln, ob in diesem Fall die Resultate des Versuches besser mit der Hypothese überein-

[1]) Lagermarck, Bull. [2] 35, 171.

stimmten, als bei den Maleïn- und Fumarsäurederivaten. Nach Fittig und Krusemark[1]) bleibt bromcitraconsaures Natrium beim Kochen in wässriger Lösung unzersetzt, und das gleiche gilt, nach meiner Beobachtung, auch für das entsprechende Salz der Brommesaconsäure, sowie für die Calcium- und Baryumsalze der beiden Säuren. Auch die Silbersalze zeigen nur unbedeutende Zersetzung bei 100°, aber bei 105° geht Kohlendioxyd ziemlich reichlich weg. Die Versuche wurden in ganz gleicher Weise, wie im Vorhergehenden beschrieben worden ist, ausgeführt, nur anstatt kochenden Wassers wurde zuletzt eine Kochsalzlösung angewandt.

Angewandte Säure	Gewichtsmenge Grm.	Zeitdauer des Versuches	Gewicht des gebild. CO_2 Grm.	Procent der CO_2-Abspalt.	Verhältniss der CO_2-Abspaltung von Brommesacon- zu Bromcitraconsäure
Brommesaconsäure	1,706	6 St. bei 100°	0,0107	0,62	1 zu 1,6
Bromcitraconsäure[2])	„	6 „ „ 100°	0,0180	1,00	
Brommesaconsäure	„	16 „ „ 105°	0,0630	3,68	1 zu 1,9
Bromcitraconsäure	„	16 „ „ 105°	0,1225	7,11	
Brommesaconsäure	„	26 „ „ 105°	0,1265	7,35	1 zu 1,8
Bromcitraconsäure	„	26 „ „ 105°	0,2206	13,05	
Brommesaconsäure	„	34 „ „ 105°	0,1902	11,13	1 zu 1,5
Bromcitraconsäure	„	34 „ „ 105°	0,2886	16,89	

Es findet demnach die Wislicenus'sche Annahme der Kohlendioxydabspaltung aus Salzen von Halogensäuren bei den Bromcitra- und Brommesaconsäuren ebenso wenig eine Bestätigung, wie bei der Brommaleïn- und der Bromfumarsäure; obwohl im ersten Fall das relative Verhältniss geringer als im zweiten Fall ist, spricht das Versuchsresultat doch ebenso entscheidend gegen die Richtigkeit dieser „auf der Hand" liegenden stereochemischen Folgerung. Auch in diesem Fall bleibt die Reaction nicht mit der Bildung des tetrolsauren Silbers stehen, sondern, wie es vorauszusehen war,

[1]) Ann. Chem. 206, 21.

[2]) Es wurden 1,540 Grm. Bromcitraconsäureanhydrid zu diesem Versuch angewandt.

zerfällt dieses Salz weiter in Kohlendioxyd und Allylensilber[1]); durch Behandeln der schwarz gewordenen Niederschläge mit Salzsäure ist in beiden Fällen das gleiche Allylen gewonnen worden. Während des Erhitzens entwich, allerdings nur in kleiner Menge, freies Allylen und zwar aus dem bromcitraconsauren Silber verhältnissmässig in reichlicherer Menge, als aus dem mesaconsauren Salz.

Reduction von Brommaleïn- und Bromcitraconsäure in saurer Lösung.

Bekanntlich haben Fittig und Petri[2]) die auffallende Beobachtung gemacht, dass Brommaleïnsäure durch Natriumamalgam nicht zu Maleïn- sondern zu Fumarsäure reducirt wird; später zeigte ich[3]), dass die beiden α-Bromzimmtsäuren bei der Reduction mittelst Zink und Essigsäure die gewöhnliche Zimmtsäure und, gemeinschaftlich mit Pendleton[4]), dass Allo-α-Chlorcrotonsäure (Chlorisocrotonsäure) hauptsächlich, und Allo-α-Bromcrotonsäure nur feste Crotonsäure als Reductionsprodukt liefern. Die späteren Angaben von J. Wislicenus[5]), wonach Allo-α-Chlorcrotonsäure die flüssige Crotonsäure und die entsprechende Bromsäure ein Gemisch fester und flüssiger Säure geben sollen, haben sich als Irrthümer erwiesen.[6]) Da Maleïnsäure zum Theil durch Alkalien in Fumarsäure überführbar ist, so schien es von Interesse, die Reduction unter solchen Bedingungen vorzunehmen, bei denen die Verwandlung der möglicherweise zunächst gebildeten Maleïnsäure ausgeschlossen ist, ein Ziel, das man durch Reduction der Säure in wässriger Lösung mittelst Zink erreicht. Zu einer Lösung von einem Thl. Brommaleïnsäure in zwei Thln. Wasser wurde etwas mehr als die theoretische Menge blanker Zinkspähne zugesetzt, und, da die Lösung sich zu erwärmen begann, die Reaction durch Wasserabkühlung derartig gemässigt, dass dieselbe 30°—35° nicht übersteigt. Eine Entwicklung von Wasser-

---

[1]) Bourgoin, (Bull. 28, 459) machte schon diese Beobachtung beim bromcitraconsauren Silber, aber seine Angabe bezieht sich auf Erhitzen bis 110° im zugeschmolzenen Rohr.

[2]) Ann. Chem. 195, 65.

[3]) Dies. Journ. [2] 35, 357; 38, 17.

[4]) Das. 38, 3.

[5]) Ann. Chem. 248, 352.

[7]) Dies. Journ. [2] 46, 267.

stoff war nicht bemerkbar. Nach 12stündigem Stehen wurde von überschüssigem Zink abgegossen, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es entstand sofort eine weisse Fällung, die, gut ausgewaschen, sich als halogenfrei erwies, in Wasser sehr schwer löslich war und den Schmelzp. 283°—285° (im zugeschmolzenen Rohr) hatte, welcher durch Umkrystallisiren sich auf 286°—287° erhob. Es bildet sich also bei der Reduction von Brommaleïnsäure die Fumarsäure, auch beim Ausschluss von Alkalien Das Filtrat wurde mit Aether ausgezogen, und die erhaltene Säure der Anilinprobe, wodurch man geringe Mengen von Maleïnsäure erkennen würde, unterworfen, es wurde aber keine Andeutung der Entstehung dieser Säure erhalten. Wahrscheinlich bestand der Auszug aus Bernsteinsäure, da Brenzweinsäure, neben Mesaconsäure, bei dem analogen Versuch mit Bromcitraconsäure entsteht.

Lagermarck[1]) versuchte schon die Reduction von Bromcitraconsäure zu der entsprechenden ungesättigten Säure auszuführen, indem er Natriumamalgam „in ungenügender Menge" darauf einwirken liess, erhielt aber neben unveränderter Bromsäure nur Brenzweinsäure; indessen gelingt diese Reaction zum Theil durch Anwendung von Zinkspähnen.

Das Bromcitraconsäureanhydrid wurde dargestellt durch 12stündiges Erhitzen von Brom und Citraconsäureanhydrid auf 150°, Stehenlassen des festen Produkts über Natron im Vacuum zur Entfernung des Bromwasserstoffs und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Essigäther. Das Rohprodukt ist nicht gut zu destilliren, da das Anhydrid sich stark zersetzt; es siedet erst bei 235°—238° (Therm. i. D.), während Kekulé 225° und Lagermarck 220° als den Siedepunkt angegeben haben. Das Anhydrid wurde in 3 Thln. Wasser gelöst und Zinkspähne zugefügt. Die Reaction ist weniger energisch als bei der Brommaleïnsäure, es wurde aber durch Abkühlung eine Erwärmung der Lösung vermieden. Nach einem Tag wurde abfiltrirt, und beim Ansäuern des Filtrats schied sich allmählich wenig einer krystallinischen Substanz ab, die halogenfrei war, bei 202°—203° schmolz und

[1]) Z. Ch. 13, 301.

in jeder Beziehung der Mesaconsäure entsprach. Aus dem Filtrat von dieser Säure wurde durch Ausäthern die bei 112° bis 113° schmelzende Brenzweinsäure gewonnen; auch bei dieser Reduction zeigte die Anilinprobe die Abwesenheit eines Maleïnsäurederivats.

Da weiter unten bewiesen wird, dass Chlormaleïnsäure bei der Reduction ebenfalls ein Gemisch von Fumarsäure und Bernsteinsäure liefert, so steht folgender Satz auf experimentellem Boden: Die α-, sowie Allo-α-Halogenderivate einer $\alpha\beta$-ungesättigten Fettsäure liefern bei der Ersetzung von Halogen durch Wasserstoff gänzlich, oder zum grössten Theil, die gleiche Säure und zwar die höher schmelzende, fumaroïde Modification.

Entbromung von Isodibrombernstein- und Citradibrombrenzweinsäure.

Als Folge der van't Hoff'schen Hypothese hat J. Wislicenus angenommen, dass die Halogenentziehung aus $\alpha\beta$-Dibromderivaten nur bei solchen Configurationen stattfinden sollte, worin die Halogene zu einander „plansymmetrisch" sind und dass dabei das entsprechende Stereomere gebildet wird; er wandte diese Folgerung bei seinen stereochemischen Untersuchungen unbedenklich an. Die experimentelle Prüfung dieser Annahme hat indessen gezeigt, dass dieselbe völlig hinfällig ist, da einerseits Dibromfumaräthylester durch Zink glatt Acetylendicarbonsäureäthylester[1]), anderseits Isodibrombernstein- und Citradibrombrenzweinsäureäther[2]) bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ Fumarsäure-, resp. Mesaconsäureäther liefern. Versuche über Halogenentziehung bei Isodibrombernstein- und Citradibrombrenzweinsäure sind schon von Swarts[3]) durch Erhitzen derselben mit Kaliumjodid ausgeführt, da aber jetzt bekannt ist, dass Maleïnsäure von Jod leicht in Fumarsäure verwandelt wird, so ist der Beweis der Bildung von Fumar-, resp. Mesaconsäure bei dieser Reaction von keiner theoretischen Bedeutung. Die Bildung von Akrylsäure durch Reduction von $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure[4]) schien einen Weg anzudeuten, um

[1]) A. Michael, dies. Journ. [2] 46, 231.
[2]) A. Michael u. Schulthess, das. 43, 587.
[3]) Z. Ch. 11, 259.
[4]) Caspary u. Tollens, Ann. Chem. 167, 241.

Halogen aus Isodibrombernstein- und Citradibrombrenzweinsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu entfernen.

Zu einer Lösung von einem Theil Isodibrombernsteinsäure in 2 Thln. H_2O wurde ein Ueberschuss blanker Zinkspähne zugefügt, und durch Kühlung die Reaction derartig ermässigt, dass ein in die Flüssigkeit gesenktes Thermometer nicht über 30° stieg. Nach kurzer Zeit fing ein weisser, krystallinischer Niederschlag an sich auszuscheiden, welcher aus kleinen Prismen mit abgestumpften Enden bestand und auch in heissem Wasser sehr schwer löslich war. Eine Wasserstoffentwicklung war nicht zu bemerken. Nach mehreren Stunden wurde abfiltrirt, das Zink mechanisch vom Salz getrennt, das weisse Salz mit Essigsäure gekocht und von wenig Zink abfiltrirt. Beim Ansäuern des kalten Filtrats schied sich ein weisser Niederschlag aus, der halogenfrei, in Wasser schwer löslich war, und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 284°—286° (im zugeschmolzenen Rohr) schmolz; es hatte sich demnach Fumarsäure gebildet, allerdings nicht in bedeutender Menge. Die Filtrate vom weissen Salz und von der Fumarsäure wurden vereinigt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die dabei gewonnene Substanz wurde der Anilinprobe unterworfen, es gab sich aber keine Spur der Bildung von Maleïnsäure zu erkennen, wahrscheinlich bestand sie aus Bernsteinsäure.

Der Versuch mit Citradibrombrenzweinsäure wurde genau so ausgeführt, wie soeben beschrieben worden ist, und die Lösung durch Kühlung unter 30° gehalten. In diesem Fall entwich ein wenig Wasserstoff, aber es entstand kein Niederschlag. Nach 2 Tagen wurde angesäuert, wobei sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag ausschied, dessen Bildung durch Reiben beschleunigt wurde. Derselbe schmolz bei 190°—200°, einmal umkrystallisirt bei 201°—202° und hatte auch die sonstigen Eigenschaften der Mesaconsäure, aber die gewonnene Menge war verhältnissmässig gering. Beim Ausäthern des Filtrats wurde eine krystallinische Säure erhalten, die einmal umkrystallisirt bei 111°—112° schmolz und aus Brenzweinsäure bestand und zwar in grösserer Menge als Mesaconsäure. Eine Anilinprobe mit dem Rohprodukt des Aetherauszugs liess nicht die Anwesenheit von Citraconsäure erkennen.

Im Anschluss an die früheren Resultate über Halogenentziehung darf man nun folgende Regel aufstellen: Bei der Halogenentziehung aus den beiden Modificationen einer gesättigten $\alpha\beta$-Dihalogensäure, sowie deren Ester, entsteht allein, oder zum aller grössten Theil, stets die am höchsten schmelzende, fumaroïde Modification der entsprechenden ungesättigten Säure, resp. deren Ester.

Ueber die directe Bildung von Chlorfumarsäure aus Salzsäure und Acetylendicarbonsäure.

„Von Wichtigkeit ist noch ein weiterer Gedanke, welchen Wislicenus zuerst ausgesprochen hat. Er wies darauf hin, dass man, wenn dreifache Bindung in zweifache übergeht, die Configuration der entstehenden Additionsprdukte a priori angeben kann.“ [1]) Diese, eine der aller einfachsten, Folgerungen der van't Hoff'schen Hypothese ist unhaltbar geworden, seit man weiss, dass Dibromfumarsäure aus Acetylendicarbonsäure und Brom [2]) und Bromfumarsäure aus der gleichen Säure [3]) als directe Additionsprodukte gebildet werden. Bandrowski [4]) hat früher bewiesen, dass eine bei 178° schmelzende Säure von der Constitution der Chlorfumarsäure durch Addition von Salzsäure aus Acetylendicarbonsäure entsteht; dieselbe unterschied sich aber nicht allein in Betreff des Schmelzpunktes, sondern auch in dem Wassergehalt und der Krystallform des Silbersalzes von der gewöhnlichen Chlorfumarsäure. Zur Ermittlung, ob Chlorfumarsäure direct aus Acetylendicarbonsäure sich bildet, wurden gleichzeitig letztere Säure und reine Chlormaleïnsäure mit etwa 15—20 procent. Salzsäure übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Verlauf von 10 Tagen wurden beide Lösungen verdünnt und mehrmals mit Aether ausgezogen. Bei der Verarbeitung des Chlormaleïnsäureauszugs wurde nur unveränderte Chlormaleïnsäure zurückgewonnen, während aus Acetylendicarbonsäure ein chlorhaltiges Produkt erhalten wurde, das roh

[1]) Vergl. V. Meyer, Ber. 23, 585.
[2]) A. Michael, dies. Journ. [2] 46, 221.
[3]) Das. S. 222.
[4]) Ber. 15, 2695.

bei 185°—188° schmolz und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig den für Chlorfumarsäure richtigen Schmelzpunkt 190°—191° zeigte. Es hatte sich daher bei diesem Versuch die gewöhnliche Chlorfumarsäure gebildet. Um den Grund des Unterschieds in den Resultaten von Bandrowski und von mir zu ermitteln, wurde Acetylendicarbonsäure unter Eisabkühlung mit bei 3° gesättigter Salzsäure behandelt. Es fand sofort eine Addition statt, indem die Acetylendicarbonsäure sich theilweise auflöste, und bald darauf folgte eine Ausscheidung von Chlorfumarsäure. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt, der reichliche Niederschlag mit Eisessig etwas nachgewaschen und auf einer porösen Platte getrocknet. Der Körper schmolz roh bei 189°—191°, aus Eisessig umkrystallisirt bei 190°—191° und war in jeder Beziehung identisch mit der gewöhnlichen Chlorfumarsäure.

Zum weiteren Vergleich wurde das Silbersalz durch Fällung der neutralisirten Lösung mit Silbernitrat dargestellt und, wie Bandrowski angiebt, ein meist aus kleinen, sechsseitigen Blättchen bestehender Niederschlag erhalten. Kauder[1]) beschreibt das chlorfumarsaure Silber als scheinbar amorph und „ziemlich unbeständig". Es wurde das Salz ebenfalls aus Chlorfumarsäure, die von Weinsäure herstammte, dargestellt, und auch in diesem Fall wurden sechsseitige Blättchen gewonnen. Der Wassergehalt des Salzes nach Bandowski beruht wohl auf einem Irrthum, wie folgende Bestim- mung zeigt:

1,4017 Grm. lufttrocknes, aus Acetylendicarbonsäure dargestelltes chlorfumarsaures Silber gaben 1,1088 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4HClAg_2O_4, H_2O$:	Berechnet für $C_4HClAg_2O_4$:	Gefunden:
Ag	56,48	59,27	59,53 %

Durch Vereinigung von Salzsäure und Acetylendicarbonsäure entsteht somit die gewöhnliche Chlorfumarsäure.

Die bekannten Fälle der Addition von Halogenwasserstoff zu Acetylenderivaten lassen sich in folgender allgemeiner Regel zusammenfassen, von deren theoretischen Wichtigkeit

---

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 32.

weiter unten die Rede sein wird: Halogenwasserstoffe addiren sich zu Körpern von der Constitution

$$X—\ddot{C}—\ddot{C}—Y$$ [1])

derart, dass das Halogen an den nach dem positiv-negativen Gesetz[2]) relativ-positivsten, ungesättigten Kohlenstoff geht; hierbei bildet sich, bei einmaliger Addition, gänzlich oder der Hauptsache nach direct die höher schmelzende, fumaroïde Modification der möglichen Additionsprodukte.

Ueberführung von Maleïnsäure in Fumarsäure und von Isodibrombernsteinsäure in Dibrombernsteinsäure.

Wislicenus[3]) versuchte die Umwandlung von maleïnoïden in fumaroïde Säuren vermittelst Mineralsäuren durch Annahme einer Addition, Herstellung der bevorzugten Configuration und nunmehrige Abspaltung der Mineralsäure zu erklären; diese Annahme muss aufgegeben werden, da sie mit dem thatsächlich Bekannten unvereinbar war.[4]) Die zwei folgenden Versuche geben einen weiteren Beweis dafür, wie wenig eine solche Auffassung berechtigt ist.

Versetzt man eine conc. Lösung von Maleïnsäure mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Kaliumsulfocyanat, so erfolgt Ausscheidung einer krystallinischen Substanz, die sich allmählich vermehrt. Eine geringe Zersetzung des Kaliumsalzes findet statt, da sich eine, allerdings sehr geringe, Menge von Schwefelwasserstoff bildet. Der Niederschlag besteht fast nur aus Fumarsäure, die durch eine geringe Menge des sauren Salzes derselben verunreinigt ist. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz einer Spur Säure genügt, um völlig reine Fumarsäure zu gewinnen und zwar, bei genügend langem Stehen des Gemisches, in fast theoretischer Ausbeute. Die Umwandlung vollzieht sich beim Erhitzen des Gemisches auf 100° in kurzer Zeit, allerdings ist in diesem Fall die Bildung

[1]) X und Y bedeuten die nämlichen oder gemischten organischen Radicale, indessen ist die Gültigkeit dieser Regel für den Fall dass X sowie Y positive Radicale sind, nicht streng bewiesen.

[2]) A. Michael, dies. Journ. [2] **37**, 524; **40**, 172.

[3]) Räuml. Anord. S. 29.

[4]) Dies. Journ. [2] **38**, 21; vgl. V. Meyer u. Jacobsen, Lehrb. I. 687.

von Schwefelwasserstoff etwas grösser, aber immerhin entsteht davon nur eine geringe Menge. Es schien möglich, dass anderen Cyanverbindungen die gleiche Wirkung zukommen würde, aber alle Versuche dieselben mit Cyankalium zu bewerkstelligen, sind erfolglos geblieben. Man könnte vielleicht die Umwandlung mit der Bildung von Spuren Schwefelwasserstoff in Verbindung bringen, da Skraup[1]) nachgewiesen hat, dass bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff aus gewissen Metallsalzen der Maleïnsäure eine kleine Menge von Fumarsäure entsteht, indessen handelt es sich in diesem Fall um die Wirkung von viel Schwefelwasserstoff auf nascirende Maleïnsäure, und, da derselbe auf die freie Säure keine Wirkung ausübt, müsste man im vorliegenden Falle die Umsetzung dem Schwefelwasserstoff im Entstehungszustand zuschreiben; in Anbetracht der spurenweisen Bildung des Gases, ist eine solche Annahme äusserst bedenklich, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Umsetzung einer specifischen Wirkung des Kaliumsalzes zuzuschreiben ist.

Reine Isodibrombernsteinsäure (Schmelzp. 166°—167°) wurde 10 Stunden lang mit dem vierfachen Gewicht bei 5° gesättigten Bromwasserstoffs im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Die Säure — sie hatte sich dem Ansehen nach verändert — wurde unter Druck filtrirt und auf eine poröse Platte neben Natron ins Vacuum gestellt. Dieselbe war in kaltem Wasser schwer löslich, schmolz bei 255°—256° (im zugeschmolzenen Rohr) und besass alle Eigenschaften der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure. Das Filtrat; im Vacuum zur Trockne eingedampft, hinterliess sehr wenig einer krystallinischen Substanz, die in Wasser schwer löslich war und zwischen 200°—220° (im zugeschmolzenen Röhrchen) schmolz; wahrscheinlich bestand sie aus unreiner Dibrombernsteinsäure. Man darf demnach den Uebergang von Iso- in Dibrombernsteinsäure mittelst Bromwasserstoffs fast quantitativ nennen. Dieser Versuch wirft ein neues Licht auf das von Fittig und Petri[2]) untersuchte Verhalten von Bromfumarsäure gegen Bromwasserstoff bei 100°, nach deren Angaben gleichzeitig die beiden Dibrom-

[1]) Wien. Mon. 12, 134.
[2]) Ann. Chem. 195, 68.

bernsteinsäuren entstehen. Es ist aber ersichtlich, dass die Bildung von Dibrombernsteinsäure wohl der secundären Wirkung von Bromwasserstoff auf die zunächst entstandene Isodibrombernsteinsäure zuzuschreiben ist, wodurch die Entstehung von Dibrombernsteinsäure erklärt wird.

Es wurden auch einige Versuche über das Verhalten von Dibrombernsteinsäure gegen conc. Bromwasserstoff angestellt; zunächst wurde die Säure 20 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Die abfiltrirte Verbindung bestand fast nur aus unveränderter Säure, da sie, mit wenig Wasser ausgezogen, nun scharf bei 256°—257° (im zugeschmolzenen Röhrchen) schmolz. Das wässrige Filtrat, im Vacuum eingetrocknet, hinterliess einen sehr geringen krystallinischen Rückstand, welcher mit einigen Tropfen Wasser ausgezogen, wieder etwas Dibrombernsteinsäure zurückliess; das Filtrat wurde fast zur Trockne im Vacuum verdunstet; der Rückstand gut ausgepresst fing bei 160° an zusammenzufallen, schmolz aber erst bei 180°—182°. Es scheint demnach, dass eine Spur Bromfumarsäure gebildet war. Um zu erfahren, ob nicht eine Umwandlung bei höherer Temperatur stattfindet, wurde ein neues Rohr 20 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt. Unter dieser Bedingung löst sich viel von der Säure, scheidet sich aber fast vollständig beim Erkalten der Lösung ab. Wie oben verarbeitet, wurde ein Niederschlag erhalten, der bei 235° zu erweichen anfing und bei 249°—250° schmolz. Mit wenig Wasser extrahirt, schmolz der Rückstand bei 255°—256°; fast die ganze angewandte Menge war Dibrombernsteinsäure. Aus dem Filtrat wurde wieder eine kleine Menge derselben Säure und sehr wenig weisse Krystalle, die bei 155°—160° schmolzen, gewonnen, aber die geringe Menge derselben schloss eine weitere Verarbeitung aus.

Zweiter Abschnitt.

Relative Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der β-Chlorcrotonsäuren;

von

A. Michael und T. H. Clark.

Es ist oben nachgewiesen worden, dass Kohlendioxyd leichter aus den Silbersalzen der Brommaleïn- und Bromcitraconsäure, als aus den gleichen Salzen der Bromfumar- und Brommesaconsäure abgespalten wird, daher leichter aus den niedriger schmelzenden, maleïnoïden, als aus den höher schmelzenden, fumaroïden Derivaten. Ist dieses Verhältniss auch für die einbasischen Halogensäuren gültig, so sollte das β-chlorallocrotonsaure Silber leichter, unter Kohlendioxydabgabe, beim Erhitzen zersetzt werden, als das entsprechende Salz der β-Chlorcrotonsäure und wir haben einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Zur Ausführung der Versuche wurden gleiche Mengen der trocknen Kaliumsalze in denselben Volumen Wasser gelöst, die Lösungen in schwer schmelzbaren Röhren von annähernd gleichem Inhalt gebracht, mit wässrigen Lösungen der berechneten Menge Silbernitrats versetzt, die Röhren capillar ausgezogen und zugeschmolzen. Die Röhren wurden zuerst im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei das Allosalz bräunlich wurde, aber es fand keine Kohlendioxydbildung statt; dann im Kochsalzbad, aber nach 1 Stunde hatte sich eine Spur Kohlendioxyd nur im Rohr mit dem Allosalze gebildet. Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass eine namhafte Zersetzung erst bei 170° stattfand. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss man dafür sorgen, dass die beiden Röhren gleichzeitig auf genau dieselbe Temperatur erhitzt werden. Nach der Abkühlung wurden die Röhren in kaltes Wasser gestellt, mit Chlorcalcium- und Kalirohr verbunden und die Spitzen abgebrochen, wobei man durch zwei Quetschhähne dafür sorgte, dass die entweichenden Gase nur blasenweise durch die Kalilauge gingen. Bei allen Versuchen ist die Bildung von Allylen neben Kohlendioxyd beobachtet worden.

Erster Versuch. Je 1 Grm. der Kaliumsalze wurde in 20 Ccm. H_2O gelöst, mit 1,075 Grm. $AgNO_3$ in 10 Ccm. H_2O versetzt und die

Röhren 2 Stunden lang auf 160°—180° erhitzt. Das Allosalz gab 0,0242 Grm. CO_2, während das andere Salz 0,0174 Grm. CO_2 lieferte.

Zweiter Versuch. 0,5 Grm. der Salze, 0,538 Grm. $AgNO_3$ und 5 Ccm. H_2O, 1 Stunde lang auf 170°—180° erhitzt, gaben 0,0655 Grm. CO_2 für das Allosalz und 0,0455 Grm. CO_2 für das chlorcrotonsaure Kalium.

Dritter Versuch. Die gleiche Mengen der Salze wie im 2. Versuche mit 7 Ccm. H_2O. Nach 1 Stunde bei 174°—180° wurden 0,0968 Grm. CO_2 und 0,650 Grm. CO_2 zu Gunsten des Allosalzes erhalten.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass das Salz der niedrig schmelzenden Säure etwa $1^1/_2$ Mal leichter als das Salz der höher schmelzenden Säure zersetzt wird und man darf wohl annehmen, dass ähnliche Zersetzungsverhältnisse bei den Salzen der einbasischen, wie bei denen der zweibasischen Halogensäuren obwalten.

Ueberführung von β-Chlorallocrotonsäure in β-Chlorcrotonsäure.

Da die niedriger schmelzenden α-Halogenderivate der Croton- und Zimmtsäure beim Erhitzen in ihre höher schmelzende Alloïsomeren übergeführt werden können, ist die Umwandlung der bei 94° in die bei 62° schmelzende β-Chlorcrotonsäure als eine höchst auffallende Ausnahme angesehen worden. Allerdings ist die Ueberführung von höher schmelzenden Verbindungen durch Erhitzen in das Anhydrid der niedriger schmelzenden Alloisomeren gerade für die zweibasischen Säuren der Aethylenreihe charakteristisch; dieser Uebergang ist aber als eine Folge der grösseren Stabilität des Anhydrids in der Hitze aufgefasst worden. Man darf indessen die Thatsache nicht übersehen, dass die Umwandlung in die niedrig schmelzende Säure der Anhydridbildung vorhergehen muss und es ist jedenfalls richtiger die Reaction so zu interpretiren, dass die Anhydridbildung eine Folge der Bildung der niedriger schmelzenden Stereomeren ist; die Vervollständigung der Reaction ist aber jedenfalls von der Anhydridbildung abhängig. Vergleicht man nun die Constitutionen der β-Chlorcrotonsäure und der Mesaconsäure, so ist ersichtlich, dass diese beiden Säuren als β-Derivate der Crotonsäure aufgefasst werden können und zwar, im ersten Falle, ist Wasserstoff durch das negative Chlor und, im zweiten Falle,

durch das negative Carboxyl ersetzt. Es liegt also die Annahme nahe, dass die Bildung von β-Chlorallo- aus β-Chlorcrotonsäure keineswegs eine vereinzelte Thatsache, sondern nur ein Beispiel der allgemeinen Regel ist, wonach die höher schmelzende von zwei β-Derivaten einer ungesättigten Säure, sich durch Erhitzen in die niedriger schmelzende Modification verwandeln lässt, wenn in der Säure ein negatives Atom oder Radical in der β-Stellung gegen Carboxyl vorkommt. Ist diese Auffassung richtig, so sollte die Rückverwandlung von β-Chlorallo- in Chlorcrotonsäure durch Mineralsäuren ausführbar sein.

Die zu diesen Versuchen benutzte β-Chlorallocrotonsäure wurde, nach Angabe von J. A. Wislicenus[1]), durch Ausziehen des nach der üblichen Methode dargestellten Kaliumsalzes mit 10 Thln. absolutem Alkohol und Eindampfen des Filtrats, gereinigt. Es ist diese Reinigung durchaus nothwendig, da aus einer scharf bei 62°—63° schmelzenden Säure auf diese Weise noch Chlorcrotonsäure ausgeschieden werden konnte. Nach unseren Bestimmungen löst sich ein Theil β-chlorallocrotonsaures Kalium in 12,4 Thln. absoluten Alkohols bei 20° und in 13,2 Thln. bei 14°.

Erster Versuch. 0,6 Grm. β-Chlorallocrotonäure und 2,5 Grm. 28procent. Salzsäure wurden, im zugeschmolzenen Rohr, 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der grösste Theil der Mineralsäure wurde abgestumpft, die Lösung mit alkoholfreiem Aether mehrmals ausgezogen und der Rückstand, nach Verjagen des Aethers, in das Kaliumsalz verwandelt. Dieses Salz wurde mit 10 Thln. absoluten Alkohols übergossen und nach 20 Stunden vom ungelösten Salz abfiltrirt. Aus dem Rückstand wurde eine Rohsäure isolirt, die bei 89°—91° und einmal aus Ligroïn umkrystallisirt bei 93°—94° schmolz. Dieselbe stimmte auch in ihren anderen Eigenschaften mit denen der β-Chlorcrotonsäure überein. Aus 0,542 Grm. der gemischten Salze wurden 0,1 Grm. β-chlorcrotonsaures Kalium erhalten, demnach bestand das Säuregemisch aus 18 % der höher schmelzenden Säure.

Zweiter Versuch. Der erste Versuch wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass das Rohr 6 Stunden lang im Salpeterbad auf 115° erhitzt wurde. Beim Oeffnen des Rohrs ging ziemlich viel Kohlendioxyd weg. Es wurden nur 0,362 Grm. der Kaliumsalze gewonnen, die 0,15 Grm. unlösliches Salz enthielten, demnach enthielt dasselbe 40 % von β-Chlorcrotonsäure. Aus dem Rückstande wurde die zuerst bei 91°—93°, nach ein-

[1]) Dissertation. Leipzig 1892.

maliger Krystallisation bei 92°—94° schmelzende β-Chlorcrotonsäure gewonnen.

Dritter Versuch. 1 Grm. des Kalisalzes und 5 Grm. Salzsäure wurden 8 Stunden lang auf 110°—125° erhitzt, wobei viel Kohlensäure gebildet wurde. Erhalten waren 0,37 Grm. der gemischten Kaliumsalze, woraus 0,2 Grm. des β-Chlorcrotonates gewonnen wurden, es enthielt daher 54% desselben. Die rohe Säure schmolz auf 73°—83°, aber nach zweimaliger Krystallisation hatte sie den richtigen Schmelzpunkt.

Vierter Versuch. Die Mengenverhältnisse waren dieselben, wie bei III; das Rohr wurde 6 Stunden lang bei 120° erhitzt. Das gebildete Gemisch bestand zu 43% aus chlorcrotonsaurem Kalium.

Relative Leichtigkeit der Halogenabspaltung bei Dibrommaleïn- und Dibromfumaräthylester.

In der ersten dieser Mittheilungen[1]) wurde der Beweis erbracht, dass die Wislicenus'sche Annahme, es können Halogene nur aus solchen Configurationen einer Verbindung entzogen werden, in welchen dieselben „plansymmetrisch" zu einander sind, nicht richtig ist; es war aber noch experimentell zu entscheiden, ob Halogene in „plansymmetrischer" Stellung leichter einer Verbindung entzogen werden, als wenn sie „centrisymmetrisch" zu einander sind. Vom stereochemischen Standpunkte aus wäre allerdings eine solche Aufgabe überflüssig, da offenbar die „plansymmetrische" Stellung bedeutend bevorzugt sein müsste. Ein solcher Thatbestand ist aber höchst unwahrscheinlich geworden, seitdem man weiss, dass Halogen und Wasserstoff, oder Metall, leichter aus der „centrisymmetrischen" Stellung sich abspalten lassen und, dass bei den bekannten Additionsvorgängen die als Hauptprodukt gebildeten Halogenderivate leichter in den ursprünglichen Körper, als die in geringerer Menge entstehende Verbindung, zurückverwandelt werden können. Entgegen den Schlüssen der Stereochemie wäre demnach zu erwarten, dass der bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure als Hauptprodukt entstehende Dibromfumarester leichter als Dibrommaleïnester in Acetylendicarbonester verwandelt werden kann, und der Versuch lehrte, dass dies in der That richtig ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 587.

Zur Ausführung der Versuche wurden Dibrommaleïn-, resp. -fumaräthylester[1]) und blanke Zinkspähne, mit reinem, aber feuchtem Aether verdünnt, alle die Substanzen in gleichen Mengen, in zugeschmolzenen Röhren gleichzeitig im Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten zeigte der Röhreninhalt, dass stets beim Dibromfumarester eine tiefer greifende Einwirkung stattgefunden hatte, als im anderen Rohr; es wurde vom Zink abgegossen, dasselbe mehrmals mit Aether, dann mit Alkohol ausgewaschen und das rückständige Metall in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Der nach dem Verjagen des Aethers und des Alkohols hinterbleibende Rückstand wurde mit heissem Wasser ausgezogen, von unzersetzten Estern abfiltrirt und das Filtrat zu der salpetersauren Lösung des Zinks gefügt. Die gebildeten Mengen von Bromwasserstoff wurden dann nach Volhard bestimmt.

Erster Versuch. 0,498 Grm. von den Estern, 0,2 Grm. Zink und 2 Ccm. Aether wurden zuerst 2 Stunden lang bei 80°, dann 1 Stunde lang bei 90° erhitzt. Aus dem Dibrommaleïnester wurden 0,0286 Grm., aus dem Dibromfumarester 0,0796 Grm. Brom erhalten, daher ist Halogen 2,77 Mal leichter aus Dibromfumarester als aus Dibrommaleïnester abgespalten worden.

Zweiter Versuch. 0,248 Grm. von den Estern, 0,1 Grm. Zink und 1 Ccm. Aether wurden 6 Stunden lang bei 87°—90° erhitzt, wobei 0,0179 Grm. Brom aus dem maleïnoïden und 0,0391 Grm. Brom aus dem fumaroïden Derivat erhalten wurden, also im Verhältniss von 1 zu 2,18.

Dritter Versuch. 0,246 Grm. von den Estern, mit Zink und Aether, wie im 2. Versuch behandelt und ebenfalls 6 Stunden lang bei 87°—90° erwärmt. Erhalten wurden 0,0132 Grm. und 0,0501 Grm. Brom, also nach diesem Versuch zersetzte sich das Fumarderivat 3,7 Mal leichter als das Maleïnderivat.

---

[1]) Ein Versuch den Dibromfumarmethylester mittelst Schwefelsäure darzustellen gab eine Flüssigkeit, die auch nach langem Stehen nicht erstarrte. Bei der Darstellung des Esters aus dem Silbersalz muss man dafür sorgen, dass das Rohr beim Zusatz des Methyljodids gut abgekühlt ist und der Inhalt unter Abkühlen vermischt werde, da sonst eine heftige Explosion, wegen Erhitzens des Silbersalzes, stattfinden kann.

Dritter Abschnitt;

von

A. Michael und G. Tissot.

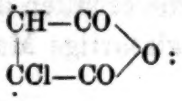
Die folgenden Angaben sind Ergänzungen unserer früheren Arbeiten[1]) über die Homologen der Aepfelsäure und die Addition von Chlor zu mehrbasischen, ungesättigten Säuren.

Chlormaleïnsäure aus Dichlorbernsteinsäure.

Ganz entgegengesetzt der Analogie haben wir früher nachgewiesen, dass Dichlorbernsteinsäure bei der Salzsäureabspaltung nicht Chlormaleïnsäure, sondern allein Chlorfumarsäure liefert; erstere Säure lässt sich aber leicht aus Dichlorbernsteinsäure, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, gewinnen.

Es wurden 10 Grm. Dichlorsäure mit 22 Grm. Anhydrid im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 140°—150° erhalten, und das schwach gefärbte Reactionsprodukt fractionirt. Zwischen 50°—100° ging Acetylchlorid, dann bis 145° unverändertes Anhydrid über; nun stieg das Thermometer rasch auf 180°, worauf eine dickliche, farblose Flüssigkeit folgte, die grössten Theils zwischen 190°—194° überging. Durch weitere Fractionirung wurde eine bei 193°—194°, mit geringer Zersetzung, siedende Flüssigkeit erhalten, welche im Kältegemisch erstarrte und sich identisch mit dem von Perkin[2]) aus Chlorfumarsäure gewonnenen Chlormaleïnanhydrid erwies.

0,1812 Grm. Oel gaben 0,1947 Grm. AgCl.

Berechnet für  :		Gefunden:
Cl	26,79	26,59 %.

Das Anhydrid nimmt Wasser unter Wärmeentwicklung ziemlich leicht auf, und beim langsamen Verdunsten der Lösung erhält man die Chlormaleïnsäure in schön ausgebildeten, dem Anschein nach, hexagonalen Prismen, die sich wie Talg anfühlen. Zwischen Papier gut ausgepresst, fängt sie schon bei 45° an zusammenzufallen und schmilzt dann zwischen 50° bis 80°; beim Trocknen im Wasserbad bemerkte man, dass sie zuerst schmolz, kurze Zeit flüssig blieb und

[1]) Dies. Journ. [2] **46**, 286 u. 381.

[2]) Chem. Soc. **53**, 703.

dann zu einer festen, bei 114°—115° schmelzenden Substanz wurde. Man darf aus diesem Verhalten schliessen, dass die ursprüngliche Säure krystallwasserhaltig war; beim Versuch, das Wasser zu bestimmen, erhielten wir aber keine brauchbaren Resultate, da die Säure schon im Vacuum, ziemlich rasch bei 100°, mit einem scharfen Geruch, wohl unter Anhydridbildung, sich verflüchtigte. Die Analysen der Säure ergaben folgende Resultate.

0,2189 Grm., durch sehr langes Verweilen im Vacuum getrockneter Säure, gaben 0,2618 Grm. CO_2 und 0,0411 Grm. H_2O.

0,1858 Grm., durch sehr langes Verweilen im Vacuum getrockneter Säure, gaben 0,1783 Grm. AgCl.

Berechnet für $\begin{matrix}CH-COOH\\ \vert\\ CCl-COOH\end{matrix}$:		Gefunden:
C	31,89	32,04 %
H	1,99	2,08 „
Cl	23,58	23,74 „.

Die Säure ist leicht in Eisessig und Essigäther, schwer in Chloroform und Benzol löslich. Zur Krystallisation wendet man am besten ein Gemisch von Chloroform und Eisessig an. Das Anhydrid derselben entsteht auch bei der trocknen Destillation der beiden $\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäuren, aber die Ausbeute steht hinter der bei dem Verfahren mit Essigsäureanhydrid erhaltenen weit zurück.

Das Ammoniumsalz wurde erhalten durch starkes Einengen der Lösung im Vacuum als glasartige Masse, die eine schwach saure Reaction zeigte.

Calciumsalz: Undeutlich krystallinische Verbindung mit 4 Mol. Krystallwasser.

0,5613 Grm. lufttrocknes Salz verloren 0,1564 Grm. Wasser beim Erhitzen auf 120°—130°.

0,5613 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2902 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_4HO_4ClCa, 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O	27,64	27,86 %
Ca	15,35	15,20 „.

Baryumsalz: Bildet prismatische Blättchen, die sich concentrisch gruppiren und 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,4970 Grm. lufttrocknes Salz verloren 0,056 Grm. H_2O bei 110°.

0,3828 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2780 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_4HO_4ClBa, 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	11,19	11,26 %
Ba	42,61	42,70 „.

Bleisalz: Durch Fällen einer wässrigen Lösung der Säure mit Bleizucker als schwer löslicher, weisser, amorpher Niederschlag erhalten.

0,4329 Grm. bei 110° getrocknetes Salz gaben 0,3679 Grm. $PbSO_4$.

	Berechnet für C_4HO_4ClPb:	Gefunden:
Pb	58,23	58,06 %.

Aehnlich wie Fittig und Petri[1]) die Brommaleïnsäure zu Fumarsäure reducirten, lässt sich auch Chlormaleïnsäure in dieselbe Säure theilweise überführen. $1^1/_2$ Grm. der Säure wurden in ihr Natriumsalz verwandelt, und die Lösung nach und nach mit der berechneten Menge 1 procent. Natriumamalgams versetzt; eine Entwicklung von Wasserstoff war nicht bemerkbar. Durch Ansäuern und Ausäthern wurde ein Gemisch von Bernsteinsäure und Fumarsäure (Schmelzp. 285°—286° im zugeschmolzenen Rohr) gewonnen, indessen nur 0,2 Grm. an letzterer Säure. Ein weit besseres Resultat erhält man bei der Behandlung der wässrigen Lösung der Chlormaleïnsäure mit Zinkspähnen; die Reaction geht leicht unter Wärmeentwicklung vor sich, auch in diesem Fall entwich kein Wasserstoff. Nach Entfernung des überschüssigen Zinks wurde angesäuert, wobei Fumarsäure ausfällt; eine weitere Menge derselben, gemengt mit unveränderter Chlormaleïnsäure, gewinnt man durch Ausäthern des Filtrats.

Bildung von Chlormaleïnsäure aus dichlorbernsteinsaurem Natrium.

Durch Kochen einer wässrigen Lösung von dibrombernsteinsaurem Natrium hat Kekulé[2]) ein Salz erhalten, das er für bromäpfelsaures Natrium hielt, und dieser Versuch veranlasste uns den entsprechenden Versuch mit Dichlorbernsteinsäure anzustellen.

Es wurden 5 Grm. Säure in wässriger Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, die Lösung bis auf 50 Ccm. verdünnt und der Kolben, mit Rückflusskühler verbunden, $^1/_2$ Stunde

[1]) Ann. Chem. 195, 65. [2]) Das. Suppl. 1, 362.

lang im Wasserbade erhitzt. Während des Erhitzens entwich eine nicht unbedeutende Menge Kohlendioxyd, unter Bildung des Aldehyds, dessen Gegenwart durch Behandlung der Lösung mit Dampf und Versetzen der zuerst übergehenden Theile des Destillats mit Phenylhydrazinchlorhydrat erwiesen wurde. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether mehrmals ausgezogen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels blieb eine krystallinische Masse zurück, welche durch Auflösen in Essigäther und Versetzen mit Benzol eine Fällung gab, die, nur einmal aus Wasser krystallisirt und getrocknet, constant bei 114°—115° schmolz. Eine Halogenbestimmung gab folgendes Resultat.

0,1477 Grm. bei 100° getrocknete Säure gaben 0,1407 Grm. AgCl.

	Berechnet für		Gefunden:
	$\begin{matrix}CHOH-COOH\\ \vdots\\ CHCl-COOH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH-COOH\\ \vdots\\ CCl-COOH\end{matrix}$	
Cl	21,06	23,58	23,56 %

Die Verbindung stimmte auch in jeder Beziehung mit der bekannten Chlormaleïnsäure überein. Dieser Versuch hat ein besonderes Interesse, da wir früher die glatte Bildung von Chlorfumarsäure durch Einwirkung von Alkalien auf Dichlorbernsteinsäure bewiesen haben; es ist nach obigem Versuch nicht unwahrscheinlich, dass jene Säure erst secundär, durch die Einwirkung von Alkali auf die zunächst entstandene Chlormaleïnsäure gebildet wird.[1])

[1]) Wir möchten darauf hinweisen, dass die angeführten Eigenschaften der Kekulé'schen Verbindung mit unseren jetzigen Kenntnissen über solche Verbindungen unvereinbar sind, sowie dass die Unmöglichkeit der Entstehung eines solchen Körpers aus seinen eignen Angaben hervorgeht. Durch Versetzen des Salzes mit Silbernitrat entstand brommaleïnsaures Silber, und bei der Reduction wurde Bernsteinsäure gebildet; beide Reactionen sind nur mit der Annahme zu erklären, dass es sich um ein Brommaleïnsalz handelt. Wenn Kekulé durch Kochen mit Kalkwasser ein weinsaures Salz erhalten hat, — und diese Reaction ist eigentlich der einzige Grund für die Annahme der Bildung von einem bromäpfelsauren Salz, — so dürfte dies seine Ursache darin gehabt haben, dass er zu diesem Versuch vielleicht ein Präparat anwandte, das noch unzersetztes dibrombernsteinsaures Natrium enthielt. Wir glauben bestimmt annehmen zu dürfen, dass das Kekulé'sche Salz nichts anderes als ein krystallwasserhaltiges saures brommaleïnsaures Natrium war.

Ueberführung von Dichlorbernsteinsäure in Weinsäure.

Bekanntlich entsteht aus Dibrombernsteinsäure, beim Ersatz des Halogens durch Hydroxyl, nicht allein die Traubensäure, wie es nach der van't Hoff'schen Hypothese gefordert wird, sondern gleichzeitig die inactive Weinsäure und es schien von Interesse zu untersuchen, ob die Dichlorbernsteinsäure ebenfalls ein Gemisch der beiden Weinsäuren liefern würde.

Eine Lösung von 10 Grm. Säure wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und eine Lösung von 19,5 Grm. Silbernitrat in 100 Ccm. Wasser derselben zugefügt. Beim Erhitzen verschwand nach und nach der Niederschlag des Silbersalzes, gleichzeitig entwickelte sich Kohlendioxyd in nicht unbedeutender Menge und die Bildung des Aldehyds war deutlich bemerkbar, seine Gegenwart zeigte sich ausserdem durch theilweise Reduction des gebildeten Silberchlorids. Nach 10stündigem Erhitzen wurde abfiltrirt, der Niederschlag gut ausgewaschen, und eine conc. Lösung von Calciumchlorid dem Filtrate zugesetzt. Nach längerem Stehen wurde von den gebildeten Salzen abfiltrirt, dieselben mit eben hinreichender Menge Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat im Vacuum bis zur syrupdicken Consistenz eingedampft. Das erhaltene Produkt bestand aus einem Gemisch von Traubensäure und inactiver Weinsäure, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser getrennt wurden. Wir erhielten auf diese Weise 1,6 Grm. Traubensäure und 2,4 Grm. inactive Weinsäure, ein verhältnissmässig weit besseres Resultat, als man aus Dibrombernsteinsäure erhalten hat.

Darstellung und Eigenschaften der Brommesaconsäure.

Während Isodibrombernsteinsäure durch Kochen mit Wasser glatt in Bromfumarsäure zersetzt wird, ist diese Reaction bei seinem nächsten Homologen nicht ausführbar, da dieselbe dabei Brommethacrylsäure liefert; die Abspaltung von Bromwasserstoff geht aber glatt bei Anwendung von Kali vor sich, und entsprechend der Erwartung wird Brommesaconsäure gebildet.[1])

[1]) Eine vorläufige Mittheilung über diese Säure erschien Ber. 27, 2130.

Die Citradibrombrenzweinsäure wurde in 2 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit Eis gut abgekühlt und etwas mehr als die erforderliche Menge Kalihydrat, in doppelter Menge Wasser gelöst und ebenfalls gut abgekühlt, nach und nach zugefügt. Nachdem die Lösung 10 Stunden lang gestanden hatte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und die Lösung mit Dampf behandelt, wobei zunächst etwas Propionaldehyd, dann ein saures Destillat überging. Es ist zu bemerken, dass die Aldehydbildung nicht vor dem Ansäuern zu bemerken war, und dass gleichzeitig etwas Kohlendioxyd sich bildet.[1]) Das Destillat wurde neutralisirt, die Lösung zur Trockne eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Aether ausgezogen, wodurch wir eine geringe Menge Bromcitraconanhydrid (aus 25 Grm. Dibromsäure nur 0,6 Grm. Anhydrid) zurück gewannen; auch gelang es uns, die Bildung einer Spur Brommethacrylsäure nachzuweisen. Das Hauptprodukt der Reaction blieb im Kolben zurück und wurde durch Ausäthern gewonnen; es bildet einen weissen, krystallinischen Körper, welcher roh bei 215°—217° schmolz, indessen schon von 195° an etwas zusammenfällt. Zur Reinigung hat man nur das Produkt zweimal mit Benzol oder Chloroform auszuziehen.

Brombestimmung:

0,2068 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,1858 Grm. AgBr.

	Berechnet für $CH_3-\dot{C}(Br)-COOH$	Gefunden:
Br	38,27	38,23 %.

Die Brommesaconsäure ist in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Essigäther leicht löslich, dagegen sehr wenig in Benzol und Chloroform. Sie schmilzt rein bei 217°—218°, aber schon etwas unter dieser Temperatur sublimirt sie.

---

[1]) Der Bildung von Propylaldehyd geht wohl die einer Carbonylsäure voran, wie man auf folgende Weise veranschaulichen kann:

$$\begin{matrix} CH_3-CBr-COOH \\ | \\ CHBr-COOH \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} CH_3-\dot{C}-COOH \\ | \\ C(OH)-COOH \end{matrix} +$$

$$2KBr + H_2O = \begin{matrix} CH_3-CH-COOH \\ | \\ CO-COOH \end{matrix} = CH_3-CH_2-CHO + 2CO_2.$$

Ammoniumsalz: Beim Eindampfen der Lösung im Vacuum als glasartige Masse erhalten.

Silbersalz: Bildet weisse, nicht gut ausgebildete Krystalle, die an der Luft und selbst bei 100° stabil sind; wird aber etwas höher erhitzt, so findet eine Explosion statt.

Calciumsalz: Erhalten durch Neutralisiren der Säure mit Marmor und Eindampfen der Lösung als Blätter mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,5835 Grm. lufttrocknes Salz verloren 0,0753 Grm. H_2O bei 140°—150°.
0,5835 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2773 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_3BrO_4Ca, 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,72	12,90 %
Ca	14,13	13,97 „ .

Baryumsalz: Krystallisirt in schönen, derben Prismen, die oft mit einander verwachsen sind und ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,5589 Grm. lufttrocknes Salz verloren 0,0538 Grm. H_2O.
0,5589 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,3406 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_3BrO_4Ba, 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,47	9,62 %
Ba	36,05	35,83 „ .

Zinksalz. Ist das am meisten charakteristische Salz der Säure und krystallisirt in grossen, gut ausgebildeten, farblosen Prismen, die 8 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,590 Grm. lufttrocknes Salz verloren 0,2034 Grm. H_2O.
0,590 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,1139 Grm. ZnO.

	Berechnet für $C_5H_3BrO_4Zn, 8H_2O$:	Gefunden:
H_2O	34,61	34,47 %
Zn	15,62	15,49 „ .

Verhalten von Mesadichlorbrenztraubensäure gegen Wasser.

Wie wir[1]) früher nachgewiesen haben, liefert Citradichlorbrenzweinsäure, mit Wasser gekocht, neben Chlormethacrylsäure und Chlorcitraconanhydrid die Chlorcitramalsäure und, nach einem vorläufigen Versuch, ergab Mesadichlorsäure auch die zwei erstgenannten Verbindungen und einen Körper, der, wenn nicht identisch, jedenfalls der Chlorcitramalsäure sehr

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 390.

ähnlich ist. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Reaction eingehender studirt.

10 Grm. Mesadichlorsäure wurden in 100 Ccm. H_2O gelöst, und die Lösung 10 Stunden lang im Wasserbad auf 60° bis 80° erhitzt, wobei die Entwicklung von Kohlendioxyd bemerkbar war. Eine volumetrische Chlorbestimmung zeigte, dass nach dieser Zeit 48 % des Chlorgehalts ausgetreten waren. Die Lösung wurde mit Dampf behandelt, wobei etwas Propionaldehyd zuerst überging, das saure Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt, dasselbe eingedampft, angesäuert und mit Aether ausgezogen. Auf diese Weise erhielten wir 1,6 Grm. eines Säuregemisches, das vermittelst Schwefelkohlenstoff sich in 1,1 Grm. Chlorcitraconanhydrid und 0,45 Grm. Chlormetacrylsäure trennen liess. Der Rückstand wurde zu einem kleinen Volumen eingeengt, eine conc. Lösung von Baryumacetat derselben zugefügt und die Lösung 10 Tage lang sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene Salz wurde abfiltrirt, ausgewaschen und analysirt.

0,3001 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,1802 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_5ClO_5Ba, 4H_2O$:	Gefunden:
Ba	35,19	35,28 %.

Dieses Salz war in jeder Beziehung identisch mit dem so charakteristischen chlorcitramalsauren Baryum.

Der Rest des Salzes, mit Salzsäure zerlegt und die Lösung mit Aether ausgezogen, gab einen gelblichen Syrup, der nach mehrtägigem Stehen im Vacuum grosse Prismen abschied, die nach der Reinigung, durch Umkrystallisiren aus Essigäther, bei 139° schmolzen und in ihren sonstigen Eigenschaften der Citramalsäure entsprachen.

0,1676 Grm. Säure gaben 0,1320 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_5H_7ClO_5$:	Gefunden:
Cl	19,45	19,48 %.

Aus der Säure wurde weiter das Bleisalz dargestellt und dasselbe entsprach in Bezug auf Eigenschaften und Krystallwassergehalt dem chlorcitramalsauren Blei.

0,5674 Grm. lufttrocknes Bleisalz gaben 0,3787 Grm. $PbSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_5ClO_5Pb, 4H_2O$:	Gefunden:
Pb	44,93	44,92 %.

Es ist somit ausser Frage gestellt, dass Citradichlorbrenzweinsäure, sowie Mesadichlorbrenzweinsäure, beim Kochen mit

Wasser die nämlichen Produkte liefern und zwar Chlormethacrylsäure, Chlorcitraconanhydrid und Chlorcitramalsäure; von letzterer Säure erhält man indessen eine bessere Ausbeute aus Mesa- als aus Citrasäure, da aus 10 Grm. ersterer Säure 4,3 Grm., dagegen aus gleicher Menge Citrasäure nur 1,6 Grm. Chlorcitramalsäure gebildet wurde. Auf Grund dieser Thatsache, sowie wegen der oben bewiesenen grösseren Stabilität von Dibrombernsteinsäure der Isodibromsäure gegenüber darf man annehmen, dass die Chlorcitramalsäure eigentlich eine Chlormesamalsäure ist; in diesem Fall ist auch wohl die Vermuthung von Hecht[1]) richtig, wonach Citraconsäure bei der Behandlung mit Unterchlorigsäure vor der Vereinigung in Mesaconsäure verwandelt wird.

Verhalten von Citradichlorbrenzweinsäure gegen Barythydrat.

Wenn Chlorcitramalsäure ein Derivat der Mesamalsäure ist, so muss die sogenannte Oxycitraconsäure in Wirklichkeit Oxymesaconsäure sein. Morawski[2]) giebt an, die Oxysäure beim Eintragen von Citra-dichlor- und dibrombrenzweinsäure in kochendes Barythydrat erhalten zu haben. Da wir früher gezeigt haben, dass er nicht Citradichlorsäure in Händen hatte, so schien es von Interesse, den Versuch mit dieser Säure zu wiederholen.

Eine Lösung von 5 Grm. Säure wurde tropfenweis in eine kochende Lösung von 38 Grm. krystallwasserhaltigem Barythydrat gebracht. Nach einigen Minuten hörte man mit dem Kochen auf und leitete Kohlendioxyd bis zur Sättigung der Lösung ein.

Das Filtrat von Baryumcarbonat wurde mit Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Aether ausgezogen; beim Verdampfen desselben hinterblieben 2,8 Grm. eines weissen, krystallinischen Körpers, der bei 200°—203° schmolz. Nach dem Ausziehen des Rohproduktes mit Chloroform erhöhte sich der Schmelzpunkt bis zu 209°—210° und der Körper stimmte auch in seinen sonstigen Eigenschaften ganz mit denen der Chlormesaconsäure überein. Aus der Chloroformmutterlauge haben wir sehr wenig (0,08 Grm.) Chlormethacrylsäure gewonnen.

---

[1]) Erlenmeyer, Lehrb. 2, 767.

[2]) Dies. Journ. [2] 11, 446.

Es wurden nun 12 Grm. des citradichlorbrenzweinsauren Baryums auf ähnliche Weise behandelt, und auch hier erhielten wir als Hauptprodukt (3 Grm.) Chlormesaconsäure, aber nebenbei bekamen wir keine Chlormethacrylsäure, sondern (0,01 Grm.) Chlorcitraconanhydrid. Wir glauben aus diesen Versuchen schliessen zu dürfen, dass die sogenannte Oxycitraconsäure nicht aus Citradichlorbrenzweinsäure gebildet wird.

Addition von Chlor zu Xeronsäureanhydrid.

Das Xeronsäureanhydrid wurde nach seinem Entdecker[1]) als ein Tetramethylenderivat aufgefasst, da es sich gegen Brom ganz passiv verhielt; nachdem wir[2]) aber gezeigt haben, dass das diesem Anhydrid nahestehende Dimethylmaleïnsäureanhydrid, welches sich ebenfalls nicht mit Brom verbindet, Chlor aufnimmt, war die Chloraddition zu Xeronsäureanhydrid vorauszusehen und diese Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt.

Das Anhydrid wurde in einer Stöpselflasche mit etwas Tetrachlorkohlenstoff übergossen und etwas mehr als die berechnete Menge etwa 10procent. Lösung von Chlor in CCl_4 zugesetzt. Die Flasche wurde mit Eis abgekühlt und den Sonnenstrahlen ausgesetzt; nach $1^1/_2$ Stunde war das Chlor ganz verschwunden; bei dieser Addition hat sich etwas mehr Chlorwasserstoff gebildet, als bei den früher beschriebenen Versuchen.

Nach dem Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vacuum, hinterblieb eine dicke, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, die wir nicht weiter reinigen konnten, da sie beim Destilliren im Vacuum sich zersetzte, aber der Analyse nach bestand sie aus ziemlich reinem Dichlordiäthylbernsteinsäureanhydrid.

0,2443 Grm. Oel gaben 0,3126 Grm. AgCl.

	Berechnet für $\begin{matrix} H_5C_2-CCl-CO \\ \vert \\ H_5C_2-CCl-CO \end{matrix}\!\!>\!O$:	Gefunden:
Cl	31,55	31,64 %.

Das Anhydrid wurde, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung, in wenig Wasser aufgelöst und die Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Obwohl der Rückstand Monate lang im Vacuum gehalten wurde, blieb er ein dicker, gelblicher Syrup. Eine Chlorbestimmung machte es

[1]) Fittig, Ann. Chem. 188, 59.

[2]) Dies. Journ. [2] 46, 305.

wahrscheinlich, dass es eine Spur Wasser hartnäckig zurückhält, und das ist wohl der Grund des Nichtfestwerdens.

0,3668 Grm. Oel gaben 0,4240 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_2H_5-CCl-COOH$ / $C_2H_5-CCl-COOH$:	Gefunden:
Cl	29,21	28,59 %

Verhalten der Aconitsäure und deren Aether gegen Halogene.

Der eine von uns[1]) hat aus dem Verhalten der Aconitsäure gegen Anilin geschlossen, dass dieselbe eine maleïnoïde Säure sei, aber später angestellte Versuche, sie nach bekannten Methoden in die entsprechende fumaroïde Säure überzuführen, blieben erfolglos. Bekanntlich wächst die Beständigkeit der substituirten Maleïnsäuren einerseits durch Einführung von Alkyl, indem die zweifach substituirten Derivate sich nicht mehr in fumaroïde Verbindungen überführen lassen; andererseits bedingt die völlige Halogenirung den gleichen Zustand der Stabilität, denn auch Dichlor- und Dibrommaleïnsäure sind nicht in Dihalogenfumarsäuren zu verwandeln. Bei der Aconitsäure wird die gleiche Beständigkeit beim einmaligen Ersatz von Wasserstoff durch das negative Radical CH_2-COOH erreicht; daraus folgt aber keineswegs die Nichtexistenz der fumaroïden Form, wie z. B. aus der Existenz der Dibromfumarsäure hervorgeht. Da die Bildung der fumaroïden Modification bisher bei der Halogenentziehung aus einer $\alpha\beta$-Dihalogensäure stets beobachtet worden ist[2]), so hofften wir die Ueberführung der Aconitsäure auf diesem Umweg zu erreichen. Trockne Aconitsäure und Brom können auf 100° erhitzt werden, ohne erheblichen Verbrauch des Halogens; setzt man aber wenig Wasser dem Gemisch hinzu, so ist das Brom schon nach $^1/_4$stündigem Erhitzen verschwunden. Beim Oeffnen des Rohrs entwich Bromwasserstoff und nach Abkühlung des Inhalts wurde die feste, krystallinische Masse durch Filtriren getrennt. Eine reine bromhaltige Substanz daraus zu gewinnen, ist uns trotz vieler Versuche nicht gelungen; nach vielmaliger Krystallisation des Produkts konnten wir etwas unveränderte Aconitsäure

[1]) A. Michael, Ber. 19, 1374.

[2]) Michael u. Schulthes, dies. Journ. [2] 43, 590.

daraus isoliren. Auch aus der Mutterlauge gelang es nicht, ein einheitliches Produkt zu gewinnen.[1])

Da die Ester ungesättigter Säuren Halogene leichter und glatter addiren als die entsprechenden Säuren, so haben wir das Verhalten von Brom gegen Aconitäthylester untersucht. 10 Grm. desselben wurden mit 20 Grm. Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, und die berechnete Brommenge zugesetzt. Die Flasche wurde mit kaltem Wasser abgekühlt und der Sonnenbestrahlung ausgesetzt, wobei das Brom rasch aufgenommen wird. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb eine klare, gelbliche Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte, da sie selbst im Vacuum bei 195° sich zu zersetzen anfing. Um etwaige Spuren unveränderten Aconitesters zu entfernen, wurde das Produkt bis auf 160°, unter 18 Mm. Druck erhitzt; eine Brombestimmung bewies die Reinheit des rückständigen $\alpha\beta$-Dibromtricarballyläthylesters.

0,2531 Grm. Flüssigkeit gaben 0,2266 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}Br_2O_6$:	Gefunden:
Br	38,27	38,09 %.

Versuche, die Dibromtricarballylsäure durch Verseifung mit alkoholischem Kali in der Kälte, sowie mit Bromwasserstoff in der Hitze, zu isoliren, gaben keine Resultate.

Der Dibromester, mit gleichen Volumen feuchten Aethers verdünnt, wurde von Zinkspähnen langsam in der Kälte angegriffen; die völlige Entbromung gelang bei 2stündigem Erhitzen am Rückflusskühler. Das Produkt wurde mit Wasser geschüttelt, mit Aether ausgezogen, der Auszug zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natriumcarbonatlösung extrahirt und, nach dem Trocknen und Entfernen des Aethers, im Vacuum fractionirt, wobei fast die ganze Menge bei 164°—165° (12 Mm. Druck) überging.[2]) Bei der Verseifung des halogenfreien Produkts wurde eine Säure gewonnen, die mit der Aconitsäure[3])

[1]) Vergl. Hunäus, Ber. 9, 1751.

[2]) Anschütz, (Ber. 18, 1750) giebt 171° unter 14 Mm. Dr. als den Siedepunkt für Aconitäthylester an.

[3]) Die verbreitete Angabe, dass Aconitsäure in Aether sich leicht auflöst, ist unrichtig, da dieselbe darin schwer löslich ist. Sie entstand aus der Löslichkeit der Säure in dem ätherischen Gemisch, das man bei der früheren Darstellungsweise der Säure erhielt.

in jeder Beziehung übereinstimmte. Die Enthalogenirung reicht daher ebenso wenig aus, wie die sonstigen gewöhnlichen Ueberführungsmethoden, gewisse Maleïn- in Fumarderivate überzuführen.

Da wir die freie Dibromtricarballylsäure nicht gewinnen konnten, sind einige Versuche angestellt worden, um zu der entsprechenden Dichlorsäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde Aconitsäurechlorid aus Phosphorpentachlorid und Aconitsäure dargestellt, worüber Angaben von Klimenko und Buchstab[1]) existiren. Nach unserer Erfahrung erhält man diese schwierig darstellbare Verbindung am besten nach folgender Vorschrift: 20 Grm. der Säure werden mit 100 Grm. Phosphoroxychlorid übergossen, gut damit gemischt und 72 Grm. Phosphorpentachlorid zugefügt. Nach etwa 15stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Reaction durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad vollendet und das Produkt im Vacuum fractionirt, wobei das Chlorid zwischen 145°—157°, unter 18 Mm. Druck, übergeht. Bei nochmaliger Fractionirung erhielten wir eine klare, gelbliche Flüssigkeit, die unter 20 Mm. Druck bei 155°—157° überging und nach einer Chlorbestimmung aus reinem Chlorid bestand.

0,3863 Grm. Substanz gaben 0,7275 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_6H_3O_3Cl_3$:	Gefunden:
Cl	46,40	46,58 %.

Die Verbindung nimmt beim Erhitzen eine rothe Farbe an und sie zersetzte sich stark beim Versuch, unter gewöhnlichem Druck zu destilliren. Mit Wasser geht sie in Aconitsäure über. Die Ausbeute ist schlecht.

Das Chlorid, mit Tetrachlorkohlenstoff gemischt, addirte Chlor mit Leichtigkeit; nach Entfernung des Lösungsmittels blieb ein gelbes Oel zurück, das beim Destilliren, selbst im Vacuum, sich stark zersetzte. Mit Wasser geht es allmählich in eine krystallinische Substanz über, welche nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, aus einem Gemisch bestand; in der That, wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser Aconitsäure daraus isolirt. Wir haben die offenbar complicirte Reaction nicht weiter verfolgt.

[1]) Ber. 23, 3250.

Vierter Abschnitt.

Ueber die Gesetze der Alloïsomerie und Anwendung derselben zur Classificirung ungesättigter organischer Verbindungen;

von

A. Michael.

Im Laufe meiner Untersuchungen über Alloïsomerie sind eine Anzahl Regelmässigkeiten betreffs der Bildungsweisen, Reactionen und Beständigkeit alloïsomerischer Verbindungen zu Tage getreten, es ist aber die Besprechung von deren Anwendung zur Gruppirung der ungesättigten, organischen Verbindungen bisher absichtlich verschoben worden, da ich die Zeit abwarten wollte, bis diese Classificirung auf dem sicheren Boden des Experiments durchgeführt werden konnte. Durch die in der vorliegenden Abhandlung ermittelten Regeln ist man diesem Ziel bedeutend näher getreten, und ich glaube, dass jetzt eine Zusammenfassung der Gesetzmässigkeiten und eine nähere Besprechung derselben von Nutzen sein dürfte. Der natürliche Zusammenhang unter den ungesättigten Verbindungen ist durch den Versuch von J. Wislicenus, die van't Hoff'sche Hypothese systematisch auf die Verhältnisse derselben anzuwenden, verschleiert worden, und eine gesunde Entwicklung der theoretischen Chemie auf diesem Gebiete scheint mir erst dann möglich, wenn die rein theoretischen Folgerungen von Wislicenus und seine, auf experimentell unzutreffende Versuche basirten theoretischen Deductionen beseitigt sind, eine Aufgabe, wozu die folgende Auseinandersetzung wohl beitragen wird. Zunächst werden die bisher ermittelten Gesetzmässigkeiten angeführt, wobei bemerkt wird, dass dieselben nur unsere jetzigen Kenntnisse zum Ausdruck bringen sollen.

I. Wenn zwei ungesättigte Monohalogensäuren aus einer gesättigten $\alpha\beta$-Dihalogensäure entstehen, so sind dieselben alloïsomerische α-Derivate.[1])

[1]) Zur Geschichte dieses Gesetzes möchte ich hervorheben, dass die Glaser'schen Bromzimmtsäuren zuerst von van't Hoff als stereomere α-Derivate aufgefasst wurden; aber diese Vermuthung blieb nachher von allen Chemikern, die hierüber gearbeitet haben, sowie in der Fachliteratur, unbeachtet. Erst mehrere Jahre später bewies ich (Ber. **19**, 1378; **20**, 550), dass dieselben in der That alloïsomerische α-Bromzimmtsäuren sind;

II. Die maleïnoïden Modificationen von ungesättigten Verbindungen sind leichter löslich, niedriger schmelzend und leichter flüchtig als die entsprechenden fumaroïden Modificationen.[1])

III. Die niedriger schmelzende von zwei halogenfreien, alloïsomerischen, ungesättigten Säuren geht beim Erhitzen mit Wasser, sowie vermittelst Mineralsäuren und Halogenen, in die höher schmelzende, fumaroïde Modification über.[2])

IV. Die niedriger schmelzende, maleïnoïde Modification einer $\alpha\beta$-ungesättigten, α-Halogensäure geht

---

gleichzeitig wies ich (Ber. **19**, 1385, Fussnote) darauf hin, dass die sogenannten α- und β-Bromcrotonsäuren (Michael u. Norton, Am. Chem. J. 2, 12) ebenfalls α-Derivate sind, eine Ansicht, die etwas später experimentell bewiesen wurde (Michael u. Brown, Centr. 1886, Octoberheft; dies. Journ. [2] **35**, 257; **46**, 41). Durch stereochemische Speculationen geleitet wollte J. Wislicenus (Räuml. Anordn. S. 47) die Einheitlichkeit dieser Auffassung zerstören, indem er die Glaser'schen Bromzimmtsäuren wieder als α- und β-Derivate auffasste. Als ich (dies. Journ. [2] **38**, 15) die Unmöglichkeit seiner Erklärungen nachwies, schloss er sich, erst zwei Jahre später, (Ann. Chem. **248**, 354) meiner Ansicht über die Einheitlichkeit der Isomerieverhältnisse in der Croton- und Zimmtsäurereihe an; hat aber nie wieder versucht, die Isomerieverhältnisse in der Zimmtsäurereihe der van't Hoff'schen Hypothese anzupassen. Die Regel in der jetzigen allgemeinen Form (vergl. dies. Journ. [2] **38**, 5) auszusprechen, ist erst nach den gemeinschaftlich mit Pendleton (dies. Journ. [2] **40**, 63) ausgeführten Untersuchungen über die Chlorzimmtsäuren möglich geworden.

[1]) Wahrscheinlich liegt der Schmelzpunkt von den, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, Verbindungen bei den fumaroïden höher, als bei den maleïnoïden Modificationen; es dürften auch die letzteren Körper löslicher sein. Versuche in dieser Richtung sind in meinem Laboratorium angefangen. Ueber die Verhältnisse zwischen andern physikalischen Eigenschaften und Modificationen bei alloïsomerischen Verbindungen, lässt sich zur Zeit wenig sagen, da die vorhandenen Untersuchungen nicht genügend umfangreich gewesen sind, um allgemeine Schlüsse daraus zu ziehen. Zwischen Siedepunkt und spec. Gew. existirt wohl kein Zusammenhang, da dieselben manchmal bei den maleïnoïden, manchmal bei den fumaroïden Modificationen höher liegen. Selbst bei den von Ostwald ermittelten Affinitätsconstanten k kommt bei der β-Chlorcrotonsäure der Fall vor, dass dieselbe bei dem maleïnoïden Derivat höher liegt: eine Thatsache, die nicht gerade zu Gunsten der Wislicenus'schen Configurationen dieser Säuren zu deuten ist.

[2]) Michael u. Pendleton, dies. Journ. [2] **38**, 5.

beim Erhitzen, sowie durch Mineralsäuren, in die höher schmelzende, fumaroïde Form über.[1])

V. Fumaroïde Derivate, deren Constitution aus $\alpha\beta$-ungesättigten, halogenfreien, monobasischen Säuren der Aethylenreihe, durch Ersetzung von β-Wasserstoff durch negative Atome oder Radicale, (Halogen oder Carboxyl) hergeleitet werden kann, lassen sich durch Erhitzen zum Theil oder gänzlich in die entsprechenden, maleïnoïden Modificationen überführen.

VI. Die nach V gebildeten, maleïnoïden Modificationen von ungesättigten Säuren werden durch Erhitzen mit Mineralsäuren gänzlich, oder zum Theil, in fumaroïde Modificationen verwandelt.

VII. Ist Halogen in der α- sowie β-Stellung in alloïsomerischen, $\alpha\beta$-ungesättigten Aethylenverbindungen vorhanden, so kommen die Einflüsse beider Stellungen zur Geltung und solche Körper sollten durch Erhitzen zum Theil in einander überführbar sein.

VIII. Bei der einmaligen Addition von Halogenwasserstoff zu einer $\alpha\beta$-ungesättigten Säure der Acetylenreihe, bildet sich gänzlich, oder zum grössten Theil, direct eine β-Halogensäure von der höher schmelzenden, fumaroïden Modification.[2])

IX. Die höher schmelzende, fumaroïde Modification von zwei alloïsomerischen $\alpha\beta$-ungesättigten α- oder β-Halogensäuren der Aethylenreihe giebt Halogenwasserstoff bedeutend leichter ab, als die niedriger schmelzende, maleïnoïde Modification.

X. Bei der einmaligen Addition von Brom zu einem Derivat des Acetylens, das durch Ersatz von dessen Wasserstoff durch negative Radicale (COOH,

---

[1]) Es ist nicht zu bezweifeln, dass die meisten der angeführten Regeln nicht allein für Säuren, sondern auch für andere Klassen ungesättigter Verbindungen gültig sind und dass eine strenge Analogie namentlich dann vorhanden sein wird, wenn in denselben negative Radicale vorkommen. Leider ist dies ein fast unbearbeitetes Gebiet.

[2]) Michael u Brown, Ber. 19, 1378; 20, 550; dies Journ. [2] 35, 257 und Michael, das. 46, 224.

$COOC_2H_5$ und C_6H_5 sind Beispiele) gebildet ist, entsteht ein Gemisch von zwei alloïsomerischen Additionsprodukten; vorwiegend aber wird die höher schmelzende, fumaroïde Modification direct gebildet.[1])

XI. Von zwei alloïsomerischen $\alpha\beta$-Dibromäthylenderivaten geht die höher schmelzende, fumaroide Modification durch Bromverlust leichter in ein halogenfreies Acetylenderivat über, als die niedriger schmelzende, maleïnoïde Modification.[2])

XII. Durch Addition von Brom zu beiden Modificationen einer $\alpha\beta$-ungesättigten α-Bromsäure entsteht die gleiche gesättigte Tribromsäure.[3])

XIII. Die beiden alloïsomerischen Modificationen einer $\alpha\beta$-ungesättigten α-Halogenfettsäure liefern bei dem Ersatz von Halogen durch Wasserstoff gänzlich, oder der Hauptsache nach, die gleiche halogenfreie Säure und zwar die höher schmelzende, fumaroide Modification.[4])

XIV. Die Silbersalze von alloïsomeren, $\alpha\beta$-ungesättigten β-Monohalogensäuren der Aethylenreihe, werden beim Erhitzen mit Wasser in Acetylen-, resp. Alkylacetylensilber, Kohlendioxyd und Halogensilber zersetzt. Diese Zersetzung geht leichter beim Salz einer maleïnoïden, als bei dem einer fumaroïden Modification vor sich.

XV. Bei der Halogenentziehung aus den beiden Modificationen einer gesättigten $\alpha\beta$-Dihalogensäure oder deren Ester entsteht allein die schwerst schmelzbare, fumaroïde Modification der entsprechenden ungesättigten Säure, resp. deren Ester.[5])

---

[1]) Michael, dies. Journ. [2] **37**, 34; **46**, 5.

[2]) Diese allgemeine Form der Regel ist gültig, wie in einer späteren Arbeit gezeigt wird.

[3]) Michael u. Pendleton, dies. Journ. [2] **37**, 5.

[4]) Nach Erlenmeyer (Ber. **23**, 3131) entsteht, neben Zimmtsäure, Allozimmtsäure bei der Reduction von Allo-α-Bromzimmtsäure.

[5]) Michael u. Schulthess, dies. Journ. [2] **43**, 587; Liebermann, Ber. **24**, 1109.

XVI. Durch einmaliges Abspalten von Bromwasserstoff aus dem Produkt der Bromaddition zu einer fumaroïden Fettsäure der Aethylenreihe entsteht, zum grössten Theil, eine maleïnoïde α-Bromsäure, während umgekehrt sich hauptsächlich eine fumaroïde Bromsäure aus einer Allo-$\alpha\beta$-Dibromsäure bildet. Bei den entsprechenden Chlorsäuren entsteht durch Salzsäureabspaltung häufig ein Gemenge von den beiden α-Chlorsäuren und es kann die Bildung des abnormen Produkts überwiegen.

XVII. In Betreff der Beständigkeit der gesättigten alloïsomerischen $\alpha\beta$-Dibromfettsäuren gegen Mineralsäuren lässt sich bis jetzt keine allgemeine Regel aufstellen. Es geht z. B. die fumaroïde $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure beim Erhitzen mit Bromwasserstoff zum Theil in die maleïnoïde Modification über, während die maleïnoïde Dibrombernsteinsäure, bei ähnlicher Behandlung, glatt in die fumaroïde Modification verwandelt wird.[1])

XVIII. Chlor und Brom sind nicht nothwendiger Weise gleichwerthige Elemente im alloïsomerischen Sinne. Man darf daher aus dem Verlauf einer Reaction bei einem Bromderivat nicht schliessen, dass die entsprechende Chlorverbindung ein analoges Resultat ergeben wird, sondern es bedarf diese Annahme einer experimentellen Begründung.

XIX. „Die Erscheinung des Ringschliessens ist eine periodische Function der Kettenlänge.“[2])

XX. Die relative Positivität und Negativität eines ungesättigten Kohlenstoffatoms ist von der absoluten Entfernung desselben von den übrigen Atomen des Moleküls abhängig, und das positiv-negative

---

[1]) Die Versuche von J. Wislicenus (Ann. Chem. 248, 338) über das Verhalten von Crotonsäuredichlorür beim Erhitzen zeigen nicht, wie dieser Forscher meinte, eine Verwandlung derselben in das Allodichlorür an, sondern es findet bei der angewandten hohen Temperatur die Zerlegung in Chlorcrotonzäure und Salzsäure statt, und beim Erkalten vereinigen sich dieselben zu Allocrotonsäuredichlorür (vergl. dies. Journ. [2] 46, 259).

[2]) Michael, dies. Journ. [2] 49, 26.

Additionsgesetz[1]) ist daher zur Ermittlung der gegenseitigen Lage solcher Atome anwendbar.

Diese Gesetzmässigkeiten ermöglichen die natürliche Einreihung aller bekannten ungesättigten alloïsomerischen Verbindungen in maleïnoïde oder fumaroïde Gruppen, wobei die allgemein gültigen Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften, Bildungsweisen und Stabilität derselben klar hervorgehen. Zunächst werden die wichtigsten dieser Verbindungen in diese zwei Gruppen tabellarisch zusammenzufassen sein und dann einzelne Punkte näher besprochen werden.

Classificirung der $\alpha\beta$-ungesättigten alloïsomerischen Verbindungen.

Maleïnoïde (Allo)-Modificationen	Schmelzp.	Fumaroïde Modificationen	Schmelzp.
		β-Chloracrylsäure	84°
		β-Bromacrylsäure	115°
β-Jodacrylsäure	65°	β-Jodacrylsäure	140°
		$\alpha\beta$-Dibromacrylsäure	85°
Flüssige Crotonsäure	34°	Crotonsäure	72°
α-Chlorisocrotonsäure	66°	α-Chlorcrotonsäure	99°
β-Chlorisocrotonsäure	61°	β-Chlorcrotonsäure	94°
α-Bromisocrotonsäure	92°	α-Bromcrotonsäure	106°
		β-Bromcrotonsäure	95°
Phenylsulfonisocrotonsäure	127°	Phenylsulfoncrotonsäure	158°
Angelicasäure	45°	Tiglinsäure	64°
Oelsäure	14°	Elaïdinsäure	51°
Erucasäure	35°	Brassidinsäure	65°
Chlorerucasäure	38°	Chlorbrassidinsäure	42°
Bromerucasäure	41°	Brombrassidinsäure[2])	34°
Allozimmtsäure	68°	Zimmtsäure	133°

---

[1]) Michael, dies. Journ. [2] **37**, 524; **40**, 171.

[2]) Ich habe die Oelsäuren in dieser Tabelle als alloïsomerische Verbindungen angenommen, obwohl ich glaube, dass diese Annahme, trotz der Arbeiten von Holt und von Saytzeff und seinen Schülern, (dies. Journ. **50**, 61) keineswegs endgültig bewiesen ist. Jedenfalls sollte der Schmelzpunkt von Brombrassidinsäure höher liegen als der der Bromerucasäure, wenn dieselben alloïsomer sind.

Maleïnoïde (Allo)-Modificationen	Schmelzp.	Fumaroïde Modificationen	Schmelzp.
α-Chlorzimmtsäure	110°	α-Chlorzimmtsäure	136°
β-Chlorzimmtsäure	132°	β-Chlorzimmtsäure	142°
α-Bromzimmtsäure	120°	α-Bromzimmtsäure	130°
β-Bromzimmtsäure	133°	β-Bromzimmtsäure	159°
αβ-Dibromzimmtsäure	100°	αβ-Dibromzimmtsäure	139°
Maleïnsäure	130°	Fumarsäure	285°
Chlormaleïnsäure	114°	Chlorfumarsäure	190°
Brommaleïnsäure	135°	Bromfumarsäure	185°
		Jodfumarsäure	182°
αβ-Dichlormaleïnsäure	119°	αβ-Dibromfumarsäure	229°
αβ-Dibrommaleïnsäure	123°	αβ-Dijodfumarsäure	192°
Citraconsäure	91°	Mesaconsäure	202°
Chlorcitraconsäure, unbeständig		Chlormesaconsäure	208°
Bromcitraconsäure „		Brommesaconsäure	217°
Aethylmaleïnsäure	100°	Aethylfumarsäure	195°
Propylmaleïnsäure	93°	Propylfumarsäure	174°
Tetrylendicarbonsäure	138°	Tetrylendicarbonsäure	170°
Diphenylmaleïnsäure, unbest.		Diphenylfumarsäure	260°
		Stilben	124°
Tolandichlorür	63°	Tolandichlorür	153°
Tolandibromür	64°	Tolandibromür	200°

Die Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Modification liegt auf der Hand, leider sind häufig die Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse der angeführten Verbindungen nicht vom einheitlichen Standpunkt ausgeführt, auch fehlen Angaben über einige derselben, aber ich halte es für einen berechtigten Schluss, dass eine maleïnoïde Modification leichter löslich ist, als die entsprechende fumaroïde. In Betreff der Flüchtigkeit sind nur vereinzelte Beobachtungen vorhanden, aber sämmtliche Angaben stimmen darin überein, dass die maleïnoïden Modificationen am flüchtigsten sind. Die Stabilität in der Wärme liegt auch meistens zu Gunsten der fumaroïden Modification, hier aber begegnen wir einer auffallenden Ausnahme in der theilweisen Ueberführung durch Erhitzen von Chlorcrotonsäure in Chlorallocrotonsäure und von Fumar- in Maleïnsäure. Allerdings hat man bisher letzteren Uebergang als eine Folge der Anhydridbildung angesehen, indessen, wie im dritten Abschnitt dieser Arbeit schon ausdrücklich bemerkt wurde,

ist nur die völlige Umwandlung von der Anhydridbildung abhängig; der Uebergang von Fumar- in Maleïnsäure ist verbunden mit dem Vorhandensein eines negativen Radicals (Carboxyl) in der β-Stellung gegen Carboxyl, während bei der Chlorcrotonsäure der Uebergang durch das negative Chlor in der β-Stellung bedingt wird.[1]) Der innere Zusammenhang dieser Reactionen ist durch die Rückverwandlung von Chlorisocrotonsäuren und Maleïnsäuren durch Mineralsäuren in die fumaroïden Modificationen gekennzeichnet. Obwohl man nichts über die eigentliche Ursache des Einflusses von Halogenen oder Carboxyl in der β-Stellung kennt, ist doch die Einreihung von Ausnahmen in Gesetze (Regeln V und VI) als ein Fortschritt zu bezeichnen.

Als Beispiel für die Regel VII lässt sich das Verhalten der beiden Tolandichlorüre anführen; da in diesen Verbindungen Halogen sowohl in α- wie in β-Stellung gegen Phenyl vorkommt, so sollte das Resultat der Einwirkung der Wärme auf dieselben gewissermaassen ein Gleichgewicht der beiden Einflüsse sein; daher sollten die Verbindungen zum Theil gegenseitig in einander überführbar sein. Nach den Versuchen von Limpricht und Schwanert[2]) und von Wislicenus und Blank[3]) ist dies in der That der Fall[4]), selbstverständlich wenn eine der Modificationen, wie z. B. die Dibrommaleïnsäure, sofort in ein Anhydrid übergeht, so ist die Zurückverwandlung ausgeschlossen und sogleich der völlige Uebergang dadurch bedingt.

---

[1]) Die nämliche Ueberführbarkeit wird auch durch das negative Phenylsulfonyl bewirkt, denn nach Autenreith (Ann. Chem. 259, 351) geht die fumaroïde Phenylsulfoncrotonsäure vom Schmelzpunkt 158° beim Erhitzen in die maleïnoïde Form vom Schmelzpunkt 127° über. Nach Angabe dieses Chemikers ist die fumaroïde Säure löslicher als die maleïnoide Säure, dies ist die einzige Ausnahme zur obigen Löslichkeitsregel, der ich in der Literatur begegnet bin. Allerdings ist es nach vorhandenen Angaben zweifelhaft, ob Chlorisocrotonsäure löslicher als Chlorcrotonsäure ist; in jenem Fall wird Halogen in der β-Stellung auch einen abnormen Einfluss auf die Löslichkeitsverhältnisse ausüben.

[2]) Ber. 4, 379.

[3]) Ann. Chem. 248, 18.

[4]) Ich habe dieser Regel eine allgemeinere Form gegeben, als das spärliche thatsächliche Material es eigentlich gestattet, werde aber mich ebmühen, die Richtigkeit der Regel zu beweisen.

Zu den Regeln VIII und IX existirt keine einzige Ausnahme[1]) und, meines Wissens, findet sich ein solcher Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Eigenschaften nicht wieder in der organischen Chemie. Die Anwendung dieser Regeln ermöglicht die sichere Eintheilung von allen $\alpha\beta$-ungesättigten α- und β-Halogensäuren, wenn die beiden Modificationen derselben bekannt sind, und selbst wenn nur eine der Modificationen existirt, kann man nun dieselbe mit ziemlicher Sicherheit classificiren.

Die Regeln X und XI leisten den gleichen Dienst für die alloïsomeren $\alpha\beta$-Dihalogenäthylenderivate, und es wird hier ein Beispiel angeführt, um den Unterschied zwischen der stereochemischen Untersuchungsweise und der aus obigen Regeln hervorgehenden zu veranschaulichen. Nach Limpricht und Schwanert[2]) entstehen bei der Addition von Brom zu Tolan gleichzeitig ein schwer lösliches, bei 200° schmelzendes, Tolandibromür und ein leichter lösliches Isomeres vom Schmelzpunkt 64°; dagegen erhielten Liebermann und Homeyer[3]) bei der Addition von Chlor allein das schwerer lösliche, höher schmelzende von den bekannten Tolandichlorüren; aus Acetylendicarbonsäure und Brom entstehen 70% der höher schmelzenden Dibromfumarsäure und nur 30% der leichter schmelzenden

[1]) Nach Liebermann u. Scholz (Ber. 25, 950) wird die höher schmelzende β-Bromzimmtsäure durch Reduction in Allozimmtsäure verwandelt, wonach man sie als eine maleïnoïde Säure ansehen könnte. Ich bin trotzdem der Meinung, dass wir eigentlich erst in den Anfängen unserer Kenntnisse der alloïsomerischen Verhältnisse in der Zimmtsäurereihe stehen und dass man vor der Hand die bei 159° schmelzende Bromzimmtsäure als eine fumaroïde Modification ansehen sollte. Liebermann u. Scholz (Ber. 25, 951) haben die bei 132° schmelzende β-Bromzimmtsäure nicht auffinden können und Liebermann (Ber. 27, 135) glaubt, dass man diese Säure von der Liste bekannter Verbindungen streichen sollte. Ich sehe keinen Grund dafür, mir scheint es viel eher, dass diese Chemiker entweder nicht der von Browne und mir angegebenen Vorschrift genau gefolgt sind, oder dass sie in einem Irrthum befangen sind. Als neu beschreibt Liebermann (Ber. 27, 135) die Reduction von α-Bromzimmtsäure zu Zimmtsäure, obwohl diese Thatsache schon längst (Michael, dies. Journ. [2] 35, 357) beschrieben worden ist. Was die Liebermann'schen Configurationen der Zimmtderivate betrifft, so bedürfen seine Annahmen keiner Discussion, denn Jedermann, der die betreffenden Isomerieverhältnisse kennt, wird ersehen, dass dieselben unbegründet sind.

[2]) Ber. 4, 379. [3]) Das. 17, 1974.

Dibrommaleïnsäure.[1]) Exsistirte nicht die Controlle der Anhydridbildung, so würde Wislicenus die Dibromfumarsäure für eine Dibrommaleïnsäure erklärt haben, allen ihren Eigenschaften zum Trotz, gerade wie er die höher schmelzenden, schwerer löslichen Tolandibromür und Dichlorür als maleïnoïde Derivate aufgefasst hat. Weiter würde man stereochemisch schliessen, dass Dibromfumarester nicht, oder sehr schwierig, Halogen abgeben wird, während Dibrommaleïnester leicht enthalogenirt werden kann: ein Schluss, welcher der Wirklichkeit gerade entgegengesetzt ist. Die Hauptbildung des Dibromfumaresters bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonester ist offenbar nicht das Resultat eines secundären Processes, wie die Stereochemie uns lehren wollte, sondern nur ein Beispiel, das aus einem allgemeinen Gesetz folgt. In den Regeln VI—X findet eine sehr merkwürdige Thatsache Ausdruck, welche darin besteht, dass beim Ueberführen eines Acetylenderivates in ein Aethylenderivat die Bildung einer umaroïden Modification bevorzugt ist und, dass es gerade die fumaroïde Modification ist, die wieder am leichtesten in das Acetylenderivat zurückverwandelt werden kann. Da dieser Thatbestand, meiner Meinung nach, eine für die weitere Entwicklung der Stereochemie wichtige Erkenntniss bildet, so stehe ich nicht an, ihn als eine allgemeine Regel anzusehen, obwohl der strenge Beweis des Gesetzes in dieser allgemeinen Form noch fehlt.

Ist die Bildung von zwei alloïsomerischen Aethylenverbindungen aus einem Acetylenderivat angegeben, so wird gänzlich oder der Hauptsache nach die höher schmelzende, fumaroïde Modification gebildet, und es ist wieder diese Modification, die sich am leichtesten in das ursprüngliche Acetylenderivat zurückverwandeln lässt.[2])

Angenommen, dass in der Brommaleïnsäure die Carboxyle zu einander in innigerer Beziehung, resp. im Raum näher stehen, als die der Bromfumarsäure, so wirft sich die Frage auf, in

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 46, 20.

[2]) Es ist wahrscheinlich, dass die Bildungswärme einer fumaroïden Modification sich als grösser erweisen werde, als die der entsprechenden maleïnoïden Verbindung.

wie fern die vorhandenen Thatsachen uns einen Einblick in die räumliche Lage des Wasserstoffs und des Broms gestatten. Nach der jetzigen stereochemischen Betrachtungsweise hängt die relative Leichtigkeit der Bromwasserstoffabspaltung allein von der räumlichen Nähe der Componenten ab; aber die einfache Ueberlegung der grossen Differenz in der Abspaltbarkeit von Bromwasserstoff aus β- und α-Brompropionsäure und seinen Homologen genügt wohl zu beweisen, dass die Nähe des austretenden Wasserstoffs zum Carboxyl eine wichtigere Rolle spielt, als die Nähe desselben zum Brom. Vom jetzigen Standpunkt aus betrachtet, sind es daher zwei Möglichkeiten, welche die leichte Bildung von Acetylendicarbon- aus Bromfumarsäure veranlassen können; erstens, dass der α-Wasserstoff in der Bromfumarsäure in innigerer Beziehung zum Carboxyl ist, resp. räumlich näher liegt, als in der Brommaleïnsäure und, zweitens, mag auch die räumliche Nähe des austretenden Broms und des Wasserstoffs eine Rolle spielen. Zur Zeit ist keine Andeutung vorhanden, dass der leichtere Austritt von Halogenwasserstoff bei β- im Vergleich zu α-Halogensäuren von einer räumlichen Annäherung der austretenden Elemente abhhängt, sondern es scheint diese Erscheinung von der Nähe des α-Wasserstoffs zu Carboxyl und der dadurch veranlassten Lockerung der Affinität von Kohlenstoff zu Wasserstoff abzuhängen.

Der leichtere Verlust von Brom bei Dibromfumarester als bei Dibrommaleïnester kann ebenfalls zwei Gründe haben; erstens, in der grösseren räumlichen Annäherung von Halogen zu Carboxyl und, zweitens, von Brom zu Brom oder es spielen beide Gründe eine Rolle. Auch in diesem Falle wird man schwerlich bei unseren jetzigen Kenntnissen eine weitere Erklärung treffen können.

Ein sehr merkwürdiger Thatbestand liegt in der in Regel XIII gefassten Bildung von fumaroïden, ungesättigten Säuren, bei dem Ersatz von Halogen in Allo-α-Halogensäuren durch Wasserstoff, obwohl die Reduction bei niedriger Temperatur vollzogen und, in vielen Fällen, einfach durch Zusatz von Zink zu der freien Säure ausgeführt wurde. Es scheint mir, dass, trotz der sonstigen genetischen Beziehungen, die Auffassung dieser Halogensäuren als wirklicher Derivate der

maleïnoïden, halogenfreien Säuren nicht als bewiesen angesehen werden kann.

In dem leichteren Zerfall der Silbersalze von Allo-β- den β-Halogenäthylensäuren gegenüber (Regel XIV) begegnen wir einer Thatsache, die uns das Zweifelhafte unserer Kenntnisse über die räumliche Lagerung der Atome klar vor Augen führt. Die Bildung von Alkylen aus Salzen von β-Halogenalkylsäuren hat J. Wislicenus stereochemisch erklären wollen; bei der Besprechung dieser Reaction führt er an: dieselbe „verliert ihre überraschende Eigenthümlichkeit vollkommen, wenn man sie an der Hand der entwickelten Theorie geometrisch verfolgt.“[1]) Nach meiner Meinung lässt die Wislicenus'sche Auseinandersetzung, anstatt uns diese Thatsache zu erklären, ganz im Stiche. Vergleicht man die Configurationen von chloressigsaurem oder α-chlorpropionsaurem Natrium mit der von β-chlorpropionsaurem Natrium, so ist es ersichtlich, dass, nach der van't Hoff'schen Hypothese, Halogen und Metall räumlich näher liegen bei dem α- als β-halogensauren Salz und hiernach „cheometrisch verfolgt,“ sollte ersteres Salz am leichtesten in Kohlenwasserstoff und Kohlendioxyd zerfallen; bekanntlich aber erweist es sich als sehr stabil. Die Angabe von Wislicenus, dass bei solchen Zersetzungen die „mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Reste und ihr Einfluss auf die Lagerungsverhältnisse von ursächlicher Bedeutung“[2]) sind, war nur der Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse, aber seinen Versuch, diesen Einfluss bei verschiedenen Verbindungen stereochemisch zu verfolgen, ist ganz verfehlt, wie ich[3]) früher gezeigt habe. Man könnte sich vielleicht vorstellen, dass die grosse Reactionsfähigkeit von α-Wasserstoff in β-Halogensäuren eine Rolle spielt, indessen ist schon oben darauf hingewiesen, dass in diesem Fall bromfumarsaure Salze leichter als brommaleïnsaure, unter Kohlendioxydspaltung zersetzt werden sollten. Viel eher liegt die Erklärung dieser Erscheinung in der Thatsache, dass, wenn 2 Mol. chloressigsauren Natriums auf einander einwirken, das gebildete Glycolid einen stabilen Sechsring repräsentirt, während der gegenseitigen Einwirkung von 2 Mol. β-chlorpropion-

[1]) Räuml. Anordn. S. 60. [2]) Das. S. 62.

[3]) Dies. Journ. [2] 38, 31.

sauren Natriums die bekannte Abneigung der Achtringbildung entgegensteht; es findet daher, unter starker Spannung, eine innere Condensation statt, und die unter Spannung entstandene, laktonartige Verbindung spaltet sich in Aethylen und Kohlendioxyd.[1]) Durch diese Erklärung versteht man, warum Kohlendioxydabspaltung bei β- und nicht bei α-Halogensalzen stattfindet, obwohl vielleicht Halogen und Metall sich in den letzteren näher stehen, als in den β-Säuren. Die einfachste Erklärung des leichteren Zerfalls von ungesättigten Allo-β-Halogensalzen liegt in der Annahme einer grösseren räumlichen Annäherung von Halogen und Metall; die Anwendung einer solchen Annahme ist aber unter Beibehaltung der van't Hoff'schen Hypothese nicht statthaft.

Regel XIX ist ein theoretischer Schluss, welchen ich[2]) als eine nothwendige Folge der Annahme einer Gruppirung im Raum zu ziehen versuchte, vorausgesetzt, dass man denselben auf streng analoge Reihen von Verbindungen anwendet. Systematische Untersuchungen über Ringbildung, von diesem Gesichtspunkt ausgeführt, werden sicherlich von grosser theoretischer Wichtigkeit sein, da dieselben durch Ermittlung einer Periodicität des Ringschlusses einen Einblick in die Lagerungsverhältnisse complicirter Verbindungen gewähren und deshalb zu grundlegenden Gesetzen führen können. Dieser Gegenstand wird bei einer anderen Gelegenheit näher zu verfolgen sein; ich will nicht unterlassen, auf die merkwürdige Bestätigung hinzuweisen, welche diese Regel durch die spätere Untersuchung von Anderlini[3]) erfahren hat. Bekanntlich zeigen, im Gegensatz zu Bernstein- und Glutarsäure, weder Adipin- noch normale Pimelinsäure die Fähigkeit zur Anhydridbildung; dagegen, beweist die Untersuchung von Anderlini, dass diese Erscheinung wieder bei Kork-, Azelaïn- und Sebacinsäure auftritt, eine Versuchsreihe, aus der das wiederkehrende Verhältniss der Ringbildung zur Kettenlänge klar hervorgeht. Aus diesen Ver-

[1]) Die Bildung eines Achtringes, unter Spannung, der sofort in Aethylen und Kohlendioxyd sich zersetzt, ist auch möglich; diese Annahme aber scheint mir weniger wahrscheinlich.

[2]) Dies. Journ. [2] 49, 28.

[3]) Centr. 65, 1144.

suchen darf man den Schluss ziehen, dass die Carboxyle in Adipin- und Pimelinsäure, im Vergleich zu denen der Bernstein- und Glutarsäure, räumlich entfernter sind, dagegen bei Kork-, Azelaïn- und Sebacinsäure findet eine räumliche Annäherung wieder statt, und weitere Untersuchungen über die relative Leichtigkeit der Anhydridbildung dürften vielleicht uns Aufschlüsse über die relativen Entfernungen der Carboxyle in diesen Säuren geben.

Auch auf Regel XX soll in einer besonderen Arbeit Bezug genommen werden; hier sei schon ein Beispiel aufgeführt, wie dieses Hülfsmittel zur Erkennung der räumlichen Verhältnisse sich anwenden lässt. Das negativ-positive Additionsgesetz[1]), lautet: „Es geht, wenigstens vorwiegend der negativste Theil der sich addirenden Verbindung an den ungesättigten Kohlenstoff, welcher nach dem positiv-negativen Satz relativ am positivsten ist.“ Bei der Aufstellung obigen Satzes ist darauf hingewiesen[2]), dass der Einfluss eines Atoms oder Radicals von der Entfernung desselben vom ungesättigten Kohlenstoff abhängig ist und dass Radicale, die in der nach der Structurtheorie vierten und fünften Stellung sich befinden, auf einander einen weit stärkeren gegenseitigen Einfluss ausüben, als ihrer Stellung nach der Structurtheorie zukommen sollte. Durch diese Auseinandersetzung wird klar, wie man aus scheinbaren Ausnahmen vom Additionsgesetz auf die gegenseitige Lagen gewisser Atome und Radicale gegen die ungesättigten Kohlenstoffatome schliessen kann. In der Aethylidenpropionsäure,

$$CH_3—\dot{C}H—\dot{C}H—CH_2—COOH,$$

ist kein einziges der Radicale in der vierten Stellung gegen ein ungesättigtes Kohlenstoffatom, und den Einfluss der verschie-

---

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 38, 524; 40, 172.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 524. Ich kann der Ansicht (Beilstein, organ. Chemie, 3. Aufl. 1, 93), dass das positiv-negative Additionsgesetz nur eine Umschreibung der Markownikow'schen Regel ist, nicht beistimmen. Die letztere ist ein empirisch ermitteltes Gesetz, das nur auf eine einzige Klasse von Körpern anwendbar ist, während das obige Gesetz nicht allein ein allgemeines ist, sondern auch den Grund der Erscheinung erklärt und gleichzeitig den Weg angiebt, die relative Leichtigkeit der Addition voraus zu sagen.

denen Radicale auf dieselben wird man daher regelrecht durch Anwendung von obigem Satz auf seine Structurformel ermitteln können. Dass dem Methyl ein positiverer Einfluss zukommt, als dem Radical CH_2—COOH, liegt auf der Hand; es ist deshalb der β- relativ negativ im Vergleich zu dem γ-ungesättigten Kohlenstoff, und daher addirt sich Bromwasserstoff, um

$$CH_3—CHBr—CH_2—CH_2—COOH$$

zu bilden. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei der isomeren Allylessigsäure, $\dot{C}H_2$—$\dot{C}H$—CH_2—CH_2—COOH, da in diesem Körper der δ-ungesättigte Kohlenstoff in der vierten Stelle zu dem stark negativen Carboxyl steht, demnach dem Carboxyl näher ist, als der γ-ungesättigte Kohlenstoff. Man kann die verschiedenen Einflüsse, welchen das γ- und δ-ungesättigte Methin ausgesetzt sind, auf folgende Weise darstellen:

γ-$\dot{C}H$ ist beeinflusst durch $\overset{\alpha}{C}H_2 + \overset{\alpha}{C}H_2 + \overset{\beta}{C}H_2 + \overset{\gamma}{C}OOH$

δ-$\dot{C}H$ ist beeinflusst durch $H + \overset{\alpha}{C}H + \overset{\beta}{C}H_2 + \overset{\gamma}{C}H_2 + \overset{\delta}{C}OOH$.

Lässt man in beiden Reihen die gleichwerthigen Radicale weg und ordnet man die übrig bleibenden Radicale nach ihrer räumlichen Annäherung zu den ungesättigten Kohlenstoffen, so ist

γ-$\dot{C}H$ beeinflusst durch $\overset{\alpha}{C}H_2 + \overset{\gamma}{C}OOH$

δ-$\dot{C}H$ beeinflusst durch $H + \overset{\delta}{C}OOH + \overset{\gamma}{C}H_2$.

Die γ-Stellung ist bekanntlich diejenige, von den in Betracht kommenden, die den geringsten Einfluss ausüben, die α- und δ-Stellung die, wegen räumlicher Annäherung, welche den stärksten Einfluss üben. Es ist ersichtlich, dass γ-$\dot{C}H$ relativ positiv im Vergleich zu δ-$\dot{C}H$ sein müsse; es wird daher Bromwasserstoff und Allylessigsäure zu

$$CH_3—CHBr—CH_2—CH_2—COOH$$

sich vereinigen müssen, wie es in der That der Fall ist. Wüsste man nichts von dem relativen Einfluss der γ- und δ-Stellungen, so hätte man aus der Bildung von γ-Bromvaleriansäure schliessen können, dass in der δ-Stellung eine räumliche Annäherung zum Carboxyl stattgefunden haben müsste.

Ueber die Unhaltbarkeit der Wislicenus-vant't Hoff'schen Configurationslehre.

Bei der Ermittlung der Configurationsverhältnisse von Crotonsäuren und deren Halogenderivaten ist J. Wislicenus[1]) zunächst vom Verhalten der β-Chlorcrotonsäuren gegen Kali ausgegangen; weil die β-Chlorcrotonsäure leichter als die β-Chlorisocrotonsäure in Tetrolsäure überführbar ist[2]), legte er derselben die Configuration $\begin{matrix} Cl-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ bei, welcher Schluss durch die Bildung der gleichen Säure bei der Addition von Chlorwasserstoff zu Tetrolsäure[2]) eine Bestätigung findet. Die Classificirung der Crotonsäuren ist von dieser Annahme völlig abhängig, indem dadurch die Configurationen der Croton-, Isocroton- und Chlorisocrotonsäuren bestimmt werden. Dieser Schluss wurde weiter durch die angebliche Thatsache bekräftigt, dass die feste Crotonsäure bei der Reduction von Tetrolsäure gebildet wird, und es schien in der That, als ob die Configurationsverhältnisse der Crotonsäuren eine wirkliche experimentelle Begründung erfahren hätten. Vergleicht man indessen die Wislicenus'sche Configuration der festen Crotonsäure mit der van't Hoff'schen der Maleïnsäure:

$$\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix},$$

so ergiebt sich, dass diese beiden Säuren stereochemisch zu der gleichen Klasse von Körpern gehören, da man nur Methyl in Carboxyl zu verwandeln hat, um die Configuration der Crotonsäure in die der Maleïnsäure überzuführen. Es repräsentirt hiernach die feste Crotonsäure eine maleïnoïde Modification. Man begegnet hier sofort dem Widerspruch, welcher die Wislicenus'schen Schlüsse charakterisirt; denn diese Einreihung der festen Crotonsäure verdeckt die wichtigsten Merkmale der Unterschiede zwischen maleïnoïden und fumaroïden Verbindungen.

Allerdings sollte die Annahme der bevorzugten Stellungen die auffallende Thatsache der Beständigkeit der maleïnoïden

[1]) Räuml. Anordn. S. 43.

[2]) Friedrich, Ann. Chem. 219, 390.

Crotonsäure erklären, allein diese Hypothese von Wislicenus verstösst gegen die bekannte Ueberführung von Chlorcroton- in Chlorisocrotonsäure[1]), sowie eine grosse Anzahl anderer Thatsachen.[2]) Der Fehler bei diesen Betrachtungen hatte seinen Grund darin, dass Wislicenus die allereinfachsten Deductionen der van't Hoff'schen Hypothese consequent auf die Verhältnisse der ungesättigten, einbasischen Säuren durchführte, ohne dass er die Richtigkeit dieser Annahmen, durch Untersuchungen der Verhältnisse bei den zweibasischen Säuren, controlirte; hätte er dies gethan, so würde er sofort ersehen haben, dass seine rein theoretischen Deductionen unhaltbar sind.

Dass sehr erhebliche Schwierigkeiten existirten, um die Verhältnisse der Maleïn- und Fumarderivate der van't Hoff'schen Hypothese unterzuordnen, ist Wislicenus keineswegs entgangen; die Bildung von Bromfumarsäure aus Acetylendicarbonsäure suchte er[3]) durch seine bekannte Annahme der Ueberführbarkeit von maleïnoïden in fumaroïde Derivate, durch Addition und nachherige Abspaltung der angewandten Säure, zu erklären; die Bildung von Dibromfumarsäure aus Acetylendicarbonsäure war diesem Forscher so befremdend, dass er angab: „Meine Theorie ist deshalb entweder falsch oder der Vorgang ist nicht der, als welchen man ihn angesehen hat, d. h. kein einfacher Additionsprocess.“[4]) Nach dem Beweis[5]), dass seine Erklärungen, sowie viele seiner experimentellen Angaben über letztere Reaction, unhaltbar sind, sahen die Anhänger der van't Hoff'schen Hypothese sich veranlasst, „die mangelhafte Uebereinstimmung solcher Folgerungen mit den Versuchsresultaten“[6]) als eine für Raumisomerie charakteristische Erscheinung anzusehen und gaben nun an, man hätte diese Verwirrung gerade voraussagen können, und der Werth der räumlichen Anschauungen wäre durch eine Ueberzahl von Ausnahmen nicht herabgesetzt. Mit anderen Worten, die Einheitlichkeit in der Gruppirung ungesättigter Verbindungen hatte schon Wislicenus der van't Hoff'schen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 264.
[2]) Das. 38, 6; 46, 209 u. 381.
[3]) Räuml. Anordn. S. 13, vergl. Meyer-Jacobsen, Lehrb. 1, 687.
[4]) Ann. Chem. 246, 53.
[5]) Dies. Journ. [2] 46, 208.
[6]) Meyer-Jacobsen, Lehrb. 1, 727.

Hypothese zum Opfer gebracht; er machte aber doch wenigstens den Versuch einer durchgreifenden stereochemischen Erklärung für das Verhalten solcher Körper; nun aber hat man das Uebrige geopfert. Um die van't Hoff'sche Hypothese aufrecht zu halten, gäbe es weder Einheitlichkeit in der Gruppirung, noch in den Reactionen ungesättigter Verbindungen.

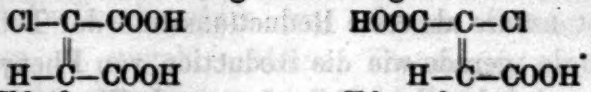
Wenn man die Annahmen, worauf die Configurationen der Crotonderivate basirt worden sind, auf Grund unserer jetzigen Kenntnise beurtheilt, so sieht man, dass keine einzige derselben haltbar ist. Der β-Chlorcrotonsäure kann unmöglich die angenommene maleïnoïde Configuration zukommen, denn es ist eben die fumaroïde Stellung von Chlor und Wasserstoff, die der Tetrolsäurebildung am günstigsten ist; ebenso wenig zeigt ihre Bildung aus Salzsäure und Tetrolsäure die maleïnoïde Configuration an, denn bei solchen Reactionen entstehen stets fumaroïde Verbindungen. Es bleibt die angebliche Bildung von Crotonsäure aus Tetrolsäure[1]); aber die Versuche von Fittig und Clutterbuck[2]) haben bewiesen, dass diese Angabe auf einem Irrthum beruht. Man kann allerdings nicht daran zweifeln, dass feste Crotonsäure als erste Reductionsstufe der Tetrolsäure auftreten würde, gerade wie die Reduction von Phenylpropiolsäure die höher schmelzende, stabile, fumaroïde Zimmtsäure[3]) geliefert hat, es würde sich also Wasserstoff im ersten wie im zweiten Falle nicht „plan"- sondern „centrisymmetrisch" addiren. Bei der Betrachtung der nach den jetzigen stereochemischen Anschauungen, aus der Bildung von Croton- und Zimmtsäuren durch Reduction, sich ergebenden Configurationen:

$$\begin{array}{ll} H-C-CH_3 & H-C-C_6H_5 \\ \| & \| \\ H-C-COOH & H-C-COOH \end{array}$$

ersieht man sofort, dass, wenn Crotonsäure ihre Stabilität, trotz ihrer maleïnoïden Configuration, der „plansymmetrischen" Stellung von Methyl und Carboxyl verdankt, die gewöhnliche, stabile Zimmtsäure, ungeachtet ihrer Entstehung aus Phenylpropiolsäure, eine „centrisymmetrische" Configuration besitzen müsste, denn hier wären zwei negative Radicale in benachbarter Stellung und eine solche Configuration sollte nicht

[1]) Aronstein u. Hollemann, Ber. 22, 1181.
[2]) Ann. Chem. 268, 98.
[3]) Ber. 22, 1181; dies. Journ. [2] 46, 412 (Fussnote).

stabil sein. Man könnte vielleicht meinen, dass durch die Bildung von α-Chlorcrotonsäure- aus Isocrotonsäuredichlorür und α-Chlorisocrotonsäure- aus Crotonsäuredichlorür die Wislicenus'schen Ideen eine Bestätigung fänden; dem ist aber nicht so; denn dieselbe ist unabhängig von der Annahme einer begünstigten Configuration, oder von der „plansymmetrischen" Abspaltung der Elemente der Salzsäure; sie ist nur eine geometrische Folgerung. Wenn man die thatsächlichen Verhältnisse zur Ermittlung der Configurationen der Halogenmaleïn- und -fumarsäuren betrachtet und, für den Moment, von der Anhydridbildung ersterer Säuren absieht, da dieselbe ein für Crotonsäuren fehlendes Merkmal bildet, so tritt sofort der genetische Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gruppirung unter den Croton-, Maleïn- und Fumarderivaten klar hervor; man sieht, dass die feste Crotonsäure und seine Derivate in jeder Beziehung der Fumarsäure und nicht der Maleïnsäure zur Seite steht. Die Chlorfumarsäure giebt Chlorwasserstoff ungleich leichter als die Chlormaleïnsäure ab[1]) und, nach Wislicenus, muss man daher den Säuren folgende Configurationen zuschreiben:



Chlorfumarsäure

Chlormaleïnsäure

Ganz wie die Bildung von Chlorcrotonsäure aus Tetrolsäure zu der Wislicenus'schen Configuration führt, so ergiebt sich aus der directen Bildung der Chlorfumarsäure bei der Addition von Salzsäure zu Acetylendicarbonsäure auch die obige Configuration für diese Säure. Mit diesen Configurationen der Säuren ist auch die leichtere Abspaltung von CO_2 bei der maleïnoïden und HCl bei der fumaroïden Säure erklärlich, aber dieser Auffassung steht die wahrscheinlichste der stereochemischen Annahmen gegenüber, dass die Anhydridbildung eine Folge der räumlichen Nähe der Carboxyle ist.

[1]) Dass die fumaroïde Beziehung von Halogen und Wasserstoff auch bei den gesättigten Verbindungen zur Halogenwasserstoffabspaltung bevorzugt wird, ist wahrscheinlich. So spaltet sich Isodibrombernsteinanhydrid, wenig über 100° erhitzt, in Brommaleïnanhydrid und HBr (vergl. dies. Journ. [2] 46, 405) und die entsprechende Dibromsäure scheint HBr leichter abzugeben als seine alloïsomere. Ob eine Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Halogenwasserstoffverlust bei den gesättigten Derivaten existirt, lässt sich vor der Hand nicht feststellen.

Eine Folgerung liegt jetzt auf der Hand, dass, wenn man überhaupt noch Configurationen für ungesättigte Verbindungen anwenden will, man am sichersten von der Annahme der Anhydridbildung als Folge der benachbarten Stellung der Carboxyle ausgeht; in diesem Fall muss man annehmen, dass beim Uebergang vom Acetylenzustand zum Aethylenzustand die Addition „centrisymmetrisch" erfolgt, auch beim Austreten von Atomen findet die Abspaltung auf diese Weise statt. Diese letzten Annahmen sind allerdings im schroffsten Gegensatz zu der van't Hoff'schen Lehre, aber es bleibt kein anderer Ausweg übrig. Die Configurationen der Fumar- und Maleïnderivate bleiben die jetzt angenommenen; dagegen sind die Wislicenus'schen Configurationen für Crotonderivate gerade umzukehren; es sind diejenigen, die man jetzt den Isocrotonderivaten zuschreibt. Die Configurationen aller anderen ungesättigten Verbindungen, mit Ausnahme von denen der zweibasischen Säuren, sind entsprechend denen der Crotonderivate abzuändern.

Als ich im Jahre 1886, durch Entdeckung von zwei neuen Bromzimmtsäuren, die Annahme von der Existenz von zwei Verbindungen gleicher Constitution auf dem Wege des Versuches zum ersten Mal streng nachwies, wurde damals gesagt, dass „dem Fortschritt der Chemie nicht durch allerlei unwahrscheinliche Annahmen von Umlagerungen und Constitutionsformeln, die jetzt ohne weitere Begründung häufig gemacht werden, nur weil gut ermittelte Thatsachen nicht der jetzigen Theorie der Isomerie entsprechen, gedient wird."[1]) Wenn man in diesem Satz „Constitutionsformeln" durch Configurationen und „Isomerie" durch Stereochemie ersetzt, so ist dieser Satz für die Jetztzeit ebenso gültig wie er damals war.

Es giebt allerdings Verhältnisse, wo man allerlei Umlagerungen annehmen darf, um einer nützlichen Hypothese zu dienen; dies erscheint aber befremdend, wenn es sich zeigt, dass diese Annahmen sich keinem Gesetze fügen, sondern aufs Gerathewohl gemacht werden müssen; es ist dies unstatthaft, sobald man auf dem Wege des Versuches beweist, dass die betreffenden Thatsachen sich einheitlichen Gesetzen unterwerfen,

[1]) Ber. 19, 1386.

während die Folgerungen der Hypothese in unlösbarem Widerspruch mit denselben stehen; aber geradezu unnütz ist dies, wenn das Experiment uns ferner lehrt, dass die consequente Durchführung der Hypothese zu untereinander widersprechenden Resultaten führt. Als Beispiel dienen wieder die Croton-, Maleïn- und Fumarsäuren. Chlorwasserstoff und Tetrolsäure geben β-Chlorcrotonsäure, die nach der van't Hoff'schen Hypothese nur eine maleïnoïde Verbindung sein kann; dagegen erhält man aus Acetylendicarbonsäure und Chlorwasserstoff nicht die entsprechende Chlormaleïnsäure, sondern direct die Chlorfumarsäure. Der Hypothese zu Liebe nehme man an, es finde bei der letzten Addition eine Umlagerung statt, trotzdem dass die beiden organischen Säuren zu der gleichen Klasse von Verbindungen gehören und obwohl einer der Grundbegriffe jener Hypothese ist, dass bei solchen ungesättigten Körpern unter solchen Bedingungen keine Umdrehung eintreten sollte; im ersteren Falle entsteht also ein maleïnoïdes, im zweiten ein fumaroïdes Derivat. Die Untersuchungen von solchen ungesättigten Halogensäuren ergiebt als allgemeine Regel, dass die höher schmelzende von den Alloïsomeren Halogenwasserstoff leichter abgiebt, als die niedriger schmelzende Säure, danach findet diese Zersetzung leichter statt bei Chlorcroton- als bei Chlorisocrotonsäure, bei Chlorfumar- als bei Chlormaleïnsäure; diesem einheitlichen Gesetz steht die Hypothese gegenüber, die erfordert, dass Chlorwasserstoff leichter aus Chlormaleïnsäure abgespalten werden sollte; man ist schon an dem Punkt angelangt, wo die zu Gunsten der Hypothese angenommene Umlagerung nicht statthaft ist. Die als Chlormaleïnsäure aufgefasste Verbindung bildet ein Anhydrid, sie ist demnach, der Hypothese entsprechend, ein Derivat der Maleïnsäure, aber eine ebenso naheliegende Folgerung der Hypothese, wie die Anhydridbildung, ist, dass Chlormaleïnsäure Salzsäure leichter abgeben sollte als die Chlorfumarsäure und, dass aus dem Silbersalz ersterer Säure Kohlendioxyd schwieriger austreten sollte als aus dem Salz der Chlorfumarsäure; das Experiment lehrt uns in beiden Fällen gerade das Gegentheil! Die Bildung der Chlorfumar- aus Acetylendicarbonsäure und die leichtere Zurückführung derselben in letztere Säure bildet

eine zusammenhängende Kette von Thatsachen, aus denen mit Sicherheit hervorgeht, dass die Chlorfumarsäure direct und nicht durch Umlagerung aus Chlormaleïnsäure gebildet wird.

Unter allen stereochemischen Annahmen ist keine einfacher und wahrscheinlicher als die von van't Hoff herrührende, dass die Anhydridbildung eine Folge der relativen räumlichen Nähe der Carboxyle ist, und wenn die weitere Anwendung der van't Hoff'schen Hypothese zu Folgerungen führte, die der aus der Anhydridbildung abgeleiteten gerade entgegengesetzt sind, wenn dadurch die natürliche Gruppirung ungesättigter Säuren verdeckt wird und der aus einer rationellen Classificirung hervorgehende Zusammenhang zwischen Bildungsweisen, Verhalten und Eigenschaften solcher Verbindungen verschwindet, so kann man dies einzig und allein dem Grunde zuschreiben, dass die, eine solche Unordnung veranlassende Hypothese unhaltbar ist. Zu demselben Schluss bin ich früher auf anderem Wege gelangt, auf dem bewiesen wurde, dass der zweite van't Hoff'sche Hauptsatz in unvereinbaren Widerspruch mit den thatsächlichen Verhältnissen stehe[1]), sodann dass die stereochemischen Vorstellungen über Valenz mit unseren Kenntnissen der einfachen und sogenannten doppelten Bindungen unvereinbar sind und ferner, dass die Folgerungen dieser Hypothese gegen die thatsächlichen Beziehungen zwischen gesättigten und ungesättigten Körpern verstossen.[2])

Bemerkungen zu Arbeiten von C. A. Bischoff, J. A. Wislicenus und J. H. van't Hoff.

Ich kann mein Erstaunen über die Art und Weise, wie C. A. Bischoff[3]) meine Kritik[4]) seiner sog. „dynamischen Hypothese" beantwortet hat, nicht unterdrücken. Auf Grund eines Referats über die Arbeit von Thorne über Aethyllävulinsäure, im Jahresbericht für 1881, sowie der Angaben von Wolff über Lävulinsäure und von Bischoff selbst über Methyllävulinsäure wurde[5]) darauf hingewiesen, dass Bischoff gerade die

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 424. [2]) Das. S. 400.
[3]) Ber. 26, 1452.
[4]) Dies. Journ. [2] 46, 416—421. [5]) Das. S. 422.

umgekehrte Folgerung über die Zersetzbarkeit derselben bei der Destillation hätte ziehen sollen. In seiner Antwort übersieht Bischoff seine früheren eignen Angaben, behauptet ferner, dass die betreffende Angabe im Jahresberichte[1]) ungenau sei und dass ich diesen Theil meiner Kritik nicht geschrieben hätte, wenn ich die Arbeit von Thorne gelesen hätte. Die letzte Arbeit[2]) steht mir jetzt zur Verfügung und nach sorgfältigem Durchlesen derselben bin ich in der Lage zu behaupten, dass es sich hier nicht um ein ungenaues Referat im Jahresberichte handelt, sondern um falsche Behauptungen seitens Bischoff's. Man findet nirgends in der Arbeit von Thorne, dass Aethyllävulinsäure „beim Destilliren 1 Mol. Wasser verliert," sondern dass beim schnellen (*rapid*) Destilliren man eine fast reine Säure erhält und bei neuer Fractionirung Spuren (*traces*) von Wasser gebildet werden; es ist daher kein Wort an meinem früheren Urtheil zu ändern.[3]) Dem gleichen Verhalten seitens Bischoff's begegnet man wieder in Betreff meiner Kritik[4]) der von Baeyer'schen Configurationen der β-Dimethylbernsteinsäuren. Es wurden die zur Zeit, zum Theil von Bischoff selbst herrührenden Angaben über die Leichtigkeit der Anhydridbildung bei diesen Säuren citirt und, da ich keinen Schluss daraus gezogen habe, kann er nicht „falsch" gewesen sein, wie dies Bischoff[5]) behauptet, denn ich gab nachdrücklich an: „Nach diesen Angaben scheinen die betreffenden Verhältnisse gerade umgekehrt zu liegen."[6]) Es scheint fast, als ob Bischoff die Richtigkeit meiner Kritik auf solche Weise in Verdacht bringen wollte.

Einige Monate nach der Veröffentlichung meiner, gemeinschaftlich mit Schulthess ausgeführten, Arbeit[6]) über die flüssige

---

[1]) JB. 1881, 760.

[2]) Chem. Soc. 39, 336.

[3]) Die neueren Versuche von Bischoff schliessen den grossen Fehler in sich, dass das entstandene Wasser zurückfloss, und seine Angabe, dass das Wasser leichter aus Aethyllävulinsäure als aus Dimethyllävulinsäure austrete, ist höchst zweifelhaft; man vergl. die Angaben von Pinner (Ber. 15, 584) und Wedel u. Hoppe (Wien. Mon. 13, 613), mit denen von Thorne, sowie die Untersuchungen von Hjelt (Ber. 24, 1236; 26, 1925).

[4]) Dies. Journ. [2] 46, 422.

[5]) Ber. 26, 1466.

[6]) Dies. Journ. [2] 46, 236.

Crotonsäure ist eine Dissertation von Johannes Adolph Wislicenus[1]) erschienen, welche ebenfalls diese Verbindung zum Gegenstand eingehenden Studiums hatte. Wenn nicht Gefahr vorhanden wäre, dass die so mühsam errungenen Kenntnisse der Allocrotonsäure dadurch verkannt würden, so hätte ich die Wislicenus'sche Arbeit ohne kritische Beleuchtung vorbeigehen lassen. Wislicenus entfernte zunächst durch Ausfrieren aus roher Isocrotonsäure etwas feste Säure und destillirte nun das Produkt im Vacuum[2]), wobei ein geringer Rückstand im Kolben zurück blieb. Das erhaltene, nicht analysirte, Produkt siedete bei derselben Temperatur, wie ein aus Kahlbaum's „Isocrotonsäure" durch wiederholtes Fractioniren gewonnenes Präparat, von dem berichtet wird, dass bei jeder Destillation ein Gemisch fester und flüssiger Crotonsäuren hinterblieb[3]), später, dass es wiederholt fractionirt werden konnte und fast die gesammte Menge flüssiger Crotonsäure zurückgewonnen wurde.[4]) Wislicenus vermuthet trotzdem, dass schon beim Destilliren im Vacuum etwas flüssige in feste Säure verwandelt wird. Schulthess und ich haben ein gereinigtes Produkt, woraus durch Ausfrieren keine feste Crotonsäure zu entfernen war, noch mehrmals im Vacuum mit Hempel'scher Säule[5]) destillirt und fanden, dass bei jeder Wiederholung

---

[1]) Inaug.-Dissertat. Leipzig 1892 u. Centr. **64**, 413.

[2]) Michael u. Freer, dies. Journ. [2] **40**, 96.

[3]) a. a. O. S. 24.

[4]) S. 49. Ich möchte nochmals hervorheben, dass die Kahlbaum'sche Isocrotonsäure zu wissenschaftlichen Untersuchungen unbrauchbar ist, vergl. dies. Journ. [2] **46**, 244.

[5]) Claisen (Ann. Chem. **277**, 177) hat bestätigt, dass dieses Verfahren (Michael, dies. Journ. [2] **47**, 97) sehr vortheilhaft ist und hat einen modificirten Fractionirkolben dazu vorgeschlagen. Nach meiner Erfahrung erreicht man nie eine so scharfe Trennung durch Wändekühlung als durch eine viel kürzere Hempel'sche Säule, da im ersten Fall die Scheidung der inneren Dämpfe immer unvollkommen bleibt. Ohne Erfahrung wird wohl kein Chemiker den grossen Vortheil der kurzen Hempel'schen Colonne im Fractionirkolben, auch wenn man beim gewöhnlichen Druck destillirt, glauben wollen. Ich habe kürzlich bei der Darstellung von Diazobenzolimid aus käuflichem Phenylhydrazinchlorhydrat die Wirksamkeit einer solchen Säule wieder erfahren, indem ein Gemisch erhalten wurde, aus dem, trotz wiederholtem Fractioniren im Vacuum, kein einheitlich siedendes Produkt gewonnen werden konnte; zweimaliges Frac-

der Operation stets etwas feste Crotonsäure zurückblieb. Wir haben alsdann die Salze der beiden Säuren in Betreff der Löslichkeitsverhältnisse untersucht und fanden, dass nur die Natriumsalze derselben zur Trennung der Säuren verwerthbar sind. Durch Anwendung dieser Trennungsmethode constatirten wir, dass unsere reine Isocrotonsäure beim Destilliren im Vacuum, oder beim Erhitzen auf 100°, absolut keine Umwandlung in feste Säure erleidet[1]); ferner, dass aus einer, durch dreimaliges Fractioniren im Vacuum gewonnenen, flüssigen Säure, die jedenfalls schon reiner war, als irgend ein Präparat, das Wislicenus zur Verfügung stand, mittelst der Natriumsalztrennung noch 10%—13% fester Säure isolirt werden konnten. Wie ist es möglich, dass Wislicenus bei einem solchen Thatbestand glauben konnte, es sei seine Isocrotonsäure so rein wie die von Schulthess und von mir?

Rühle[2]) hat im Laboratorium von J. Wislicenus aus dem Additionsprodukt von Brom zu sehr unreiner Isocrotonsäure, anscheinend nur in kleiner Menge, ein bei 56°—57° constant schmelzendes Isocrotondibromür isolirt, das mit Kali behandelt, ein Gemisch von 48,6% α-bromcrotonsaures Kalium und 51,3% α-isobromcrotonsaures Kalium liefert, und J. A. Wislicenus aus seiner Isocrotonsäure ein bei 57,5° schmelzendes Dibromür, das 51% α-bromcrotonsaures Salz und 49% α-isobromcrotonsaures Salz ergab.

Lediglich aus der Uebereinstimmung dieser zwei Versuche wird geschlossen, dass das Dibromür aus „einer bestimmten Verbindung oder Mischung aus gleichen Theilen der geometrisch-isomeren Dibromüre“[3]) besteht und weiter, dass Isocrotonsäure deshalb als eine Molekularverbindung der beiden Crotonsäuren anzusehen ist. Im Lichte dieses Schlusses erscheint die frühere

---

tioniren mit Anwendung der kurzen Säule trennte das Gemisch in reines Diazobenzolimid und Anilin. Phenylhydrazinchlorhydrat erleidet beim längeren Aufbewahren eine nicht unbedeutende Zersetzung und beim Versuch, die aus einem solchen Präparat isolirte freie Base im Vacuum zu destilliren, ist es nur einmal vorgekommen, dass sie explodirte.

[1]) Ist es möglich, dass die Gegenwart etwas fester Crotonsäure in flüssiger beim Destilliren die Bildung einer weiteren Menge fester Säure bedingt?

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1890.

[3]) a. a. O. S. 32.

Angabe von J. Wislicenus[1]) sogar noch unverständlicher als früher, da die von ihm gebrauchte flüssige Crotonsäure mindestens 25% fester Säure enthielt[2]), und nun findet man in seinem Laboratorium, dass die rückständige flüssige Säure aus 50% fester Säure bestanden hat; es könnte nach dieser Annahme die von ihm angewandte Säure höchstens 37% flüssige Säure enthalten haben, und es ist höchst befremdend, wie es diesem Forscher gelang, „leicht mehr als 90% Isocrotonsäuredichlorür“[3]) aus einem solchen Gemisch zu erhalten, oder, wenn 63% fester Crotonsäure schon vorhanden waren, wie bei der Bromaddition es ihm gelang, zu beweisen, dass nur wenig Crotonsäuredibromür sich gebildet hat.[4]) Mit welchem Rechte J. A. Wislicenus seine und Rühle's Resultate der Zersetzung des bei 57° constant schmelzenden Dibromürs mit denen, welche ich aus dem rohen Additionsprodukt von Brom und Isocrotonsäure erhalten habe, zusammenstellt und weiter schliessen konnte, da bei einem meiner Zersetzungsversuche 48% und bei einem zweiten Versuche 41% α-bromcrotonsaures Kalium sich bilden, dass meine flüssige Crotonsäure aus einer Molekularverbindung gleicher Moleküle der beiden Crotonsäuren besteht, ist absolut unverständlich. Mir scheint es, dass ein Vergleich nur mit meinem bei 58°—59° schmelzendem Dibromür, das aus Isocrotonsäure sowie auch durch Addition von Bromwasserstoff zu α-Bromcrotonsäure gewonnen wurde, statthaft ist, und diese Verbindung lieferte 44% α-bromcrotonsaures Kalium. Wislicenus hat aber vergessen, dass reines Crotonsäuredibromür für sich bei der Zersetzung mit Kali 4% α-Bromcrotonsäure liefert, und wenn man seine und die Rühle'schen Zahlen demgemäss umrechnet, so verschwindet die genaue Uebereinstimmung zwischen denselben und daher auch der vermeintliche Grund, flüssige Crotonsäure als ein Gemisch anzusehen: eine Folgerung, die noch ersichtlicher ist, wenn man meine Zersetzungsresultate in

---

[1]) Ann. Chem. 248, 281.

[2]) Dies. Journ. [2] 46, 251.

[3]) Ann. Chem. 248, 305.

[4]) Das. S. 305. Nach Versuchen von H. A. Michael (dies Journ. [2] 46, 281) bilden sich etwa 3% Allocrotonsäuredibromür bei der Addition von Brom zu Crotonsäure.

Betracht zieht, da nach der Umrechnung derselben das reine Dibromür etwa 42% α-bromcrotonsaures und 58% α-isobromcrotonsaures Kalium liefert.

Ich will diese Gelegenheit benutzen, um einige Punkte der Wislicenus'schen Arbeit zu berichtigen. Er führt an, dass die von mir bei der Reduction von Allo-β-Chlorcrotonsäure bewiesene Bildung von Tetrolsäure einer Angabe von Fittig und Clutterbuck[1]) widerstreitet. Dies ist ein Irrthum, da jene Chemiker nur die Nichtreducirbarkeit der Tetrolsäure bewiesen, eine Thatsache, die mit der Halogenwasserstoffabspaltung aus Chlorcrotonsäure mittelst Natriumhydrat nichts gemein hat; wenn die Tetrolsäure reducirbar wäre, so wäre dieselbe, unter den erwähnten Verhältnissen, eben nicht aufzufinden. Weiter giebt Wislicenus an, als eine mögliche Erklärung der Bildung von festem Isocrotonsäuredibromür bei meinen und bei seinen Versuchen, dass ich den Schwefelkohlenstoff „abdestillirt" haben soll[2]), wodurch die „ausserordentlich reactionsfähigen Dibromüre" sich verändern können, während er denselben im Luftstrom verdunstete. Das kann sich wohl nur auf Isocrotonsäuredibromür beziehen, da Crotonsäuredibromür bekanntlich immer durch Abdestilliren einer Schwefelkohlenstofflösung derselben dargestellt wird und sehr beständig ist; aber, wie könnte Wislicenus so etwas vom Isocrotonsäuredibromür vermuthen, nachdem Schulthess und ich die Bildung desselben beim 50stündigem Erhitzen von rauchendem Bromwasserstoff und Bromcrotonsäure bewiesen haben[3]) und sogar fanden, dass es beständiger als Crotonsäuredibromür ist?[4])

Wislicenus meint ferner, dass seine Spaltungsversuche mit β-Chlorcrotonsäure sicherere Resultate als die von Schulthess und mir gegeben haben, ein ebenfalls unrichtiger Schluss. Wir haben die Säuregemische unter absolut gleichen

---

[1]) Ann. Chem. 268, 98.

[2]) Eine solche Angabe findet sich nicht in meiner Arbeit, sondern es wird hervorgehoben: „um jede Erwärmung zu vermeiden, destillirten wir das Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck ab" (dies. Journ. [2] 46, 239). Dadurch wurde offenbar der Schwefelkohlenstoff bei sehr niedriger Temperatur entfernt.

[3]) Dies. Journ. [2] 46, 262. [4]) Das. S. 263.

Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, während Wislicenus seine Versuche bei 100° ausführte, eine Anordnung des Versuches, welche vollkommene Bedingungsgleichheit an und für sich ausschliesst. Es wurde oben bei der Brommaleïn- und Bromfumarsäure nachgewiesen, unter welchen Bedingungen die annähernde relative Geschwindigkeit zu ermitteln ist und anstatt 1 zu 3, wie Wislicenus aus seinen Versuchen ableitet, ist das Verhältniss jedenfalls nicht unter 1 zu 6.

Die Folgerung von Wislicenus, dass bei der Addition von Brom zu Crotonsäure im Sonnenlicht weniger Isocrotonsäuredibromür sich bildet, als beim umgekehrten Verfahren, halte ich für unrichtig, da erstens H. A. Michael[1]) bewiesen hat, dass ebenfalls 8% α-bromcrotonsaures Kalium unter den ersten Bedingungen sich bilden, und da zweitens, die Wislicenus'schen Resultate unter sich zu sehr differiren, um irgend eine Folgerung daraus zu ziehen. Auch die Kritik der obigen Arbeit, dass „Erwärmung der Dibromüre nicht ausgeschlossen, und im Sonnenlicht gearbeitet" wurde, ist durchaus grundlos, wie leicht beim Nachschlagen der angeführten Angaben[2]) zu bemerken war. In der betreffenden Arbeit waren gerade solche Bedingungen ausgewählt, um den Beweis zu führen, dass die J. Wislicenus'schen Angaben über den vermeintlichen Einfluss des schnellen oder langsamen Bromzusatzes und Annahmen von „unfertigen" und „hochmolekularen" Molekülen unrichtig sind.

Bedenkt man, dass verschiedene Beobachtungen über die Umwandlung von maleïnoïden in fumaroïde Derivate mittelst Broms existiren, dass J. A. Wislicenus die fast ausschliessliche Crotonsäuredibromürbildung aus Brom und Isocrotonsäure im Sonnenlicht bewiesen hat, so darf man sich nicht wundern, wenn eine theilweise Umwandlung auch im diffusen Licht vor sich geht. Es wurde[3]) früher darauf hingewiesen, dass die Einheitlichkeit der bei 58°—59° schmelzenden Dibrombuttersäure eine offene Frage sei; dagegen ist kein Grund vorhanden, daran zu zweifeln, dass Schulthess und

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 278. [2]) Das. S. 276—277. [3]) Das. S. 263.

ich ganz reine, einheitliche, flüssige Crotonsäure dargestellt haben.[1])

In der zweiten deutschen Auflage der „Lagerung der Atome im Raume“ bespricht van't Hoff[2]) die in der zweiten Mittheilung dieser Untersuchungen hervorgehobenen, mit seiner Hypothese in Conflict stehenden Versuche und kommt zu dem Schluss, dass diese Ausnahmen entweder das Resultat einer secundären Umwandlung sind oder durch den „status nascens“ veranlasst werden. Van't Hoff will die Hauptbildung der Dibromfumar- aus Acetylendicarbonsäure mit der Verwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure mittelst Broms in Verbindung bringen, ein sehr unglücklicher Vergleich, da bekanntlich Dibrommaleïnsäure auf keine Weise in Dibromfumarsäure überführbar ist und Dibrommaleïnsäure auch bei hoher Temperatur, trotz „status nascens“, in Gegenwart von Brom und Bromwasserstoffsäure gebildet wird.[3]) Eine Discussion der Meinung van't Hoff's ist aber wohl überflüssig, da jetzt der Beweis vorliegt, dass es sich weder um secundäre Processe, noch um den „status nascens“, sondern um allgemeine Gesetze handelt.

Tufts College, Mass. U. S. A.

[1]) Durch Einwirkung von Natriummalonester auf die beiden α-Bromcrotonester erhielt J. A. Wislicenus (S. 44) hochsiedende Flüssigkeiten, die er für alloïsomerische Butylentricarbonester hält. Offenbar kennt Wislicenus nicht meine Untersuchung über die Einwirkung von Natriummalonester auf Bromacrylester (dies. Journ. [2] 35, 132), sonst würde er ersehen haben, dass es sich um sogenannte Trimethylenderivate handelt; auch halte ich die Verschiedenheit der Ester für zweifelhaft.

[2]) S. 77—80.

[3]) Vergl. dies. Journ. [2] 46, 211—212. Auch ist es ein Irrthum seitens van't Hoff's, anzuführen: „Sämmtliche Bedenken beziehen sich auf Halogenderivate“ vergl. das. S. 406.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

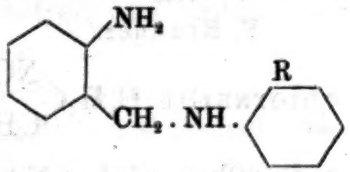
Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine;

von

M. Busch.

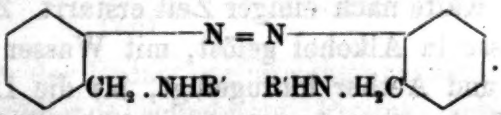
(II. Mittheilung.) [1])

Die auf den folgenden Seiten beschriebenen Untersuchungen beziehen sich auf einige weitere Derivate des o-Amidobenzylamins und bestätigen im Wesentlichen die in der ersten Abhandlung (a. a. O.) gegebenen Mittheilungen über das Verhalten der genannten Diamine. Es konnte vor allen Dingen constatirt werden, dass gewisse Abweichungen, welche Derivate des o-Amidobenzyl-o-toluidins gegenüber den anderen o-Amidobenzylaminen zeigen, bei allen Verbindungen der Form



eintreten.

1. Bei der Reduction der betreffenden Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Eisessig entstehen stets — und nur hier — als Nebenprodukte Azoverbindungen der Form:



2. Die von den genannten Orthoderivaten sich ableitenden Thiotetrahydrochinazoline wurden im Gegensatz zu den übrigen bei der Reduction nicht in die schwefelfreien Tetrahydrochinazoline übergeführt, sondern der Chinazolinring wird gespalten, wobei das Amidobenzylaminderivat sich zurückbildet.

3. Es gelang in keinem Falle, bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Phentriazin zu gewinnen.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 51, 113 u. 257.

Aehnlich wie die fraglichen Orthoverbindungen verhält sich, wie voraus zusehen war, auch das o-Amidobenzyl-α-naphtylamin.

Es ergiebt sich aus dem Vorstehenden also, dass durch die in Frage stehende Atomgruppirung der Verlauf einer Reaction modificirt, bei einer anderen die Beständigkeit der Reactionsprodukte beeinflusst und schliesslich eine dritte Reaction ganz aufgehoben wird. Ich wies bereits in der eingangs citirten Abhandlung darauf hin, wie diese eigenthümlichen Unterschiede vielleicht auf eine durch den Substituenten in Orthostellung hervorgerufene Atomhäufung zurückzuführen sind. Jedenfalls dürften diese Thatsachen, denen übrigens eine ganze Reihe ähnlicher Beobachtungen[1]) zur Seite stehen, ein gewisses Interesse für das Studium der räumlichen Atomlagerung beanspruchen.

X.

Ueber o-Amidobenzyl-o-chloranilin;

von

F. Brunner.

o-Nitrobenzyl-o-chloranilin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2.NH.C_6H_4Cl\ 1.2.\end{cases}$

Zur Darstellung desselben wird o-Nitrobenzylchlorid mit der für 2 Mol. berechneten Menge o-Chloranilin 5 Stunden lang in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Das Reactionsprodukt wird durch Wasser als braunes Oel gefällt, welches in der Kälte nach einiger Zeit erstarrt. Zur Reinigung wurde die Masse in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und Aether hinzugefügt, bis die Lösung wieder klar; beim Verdunsten des Aethers krystallisirt dann der Körper in hellgelben, zu Warzen vereinigten, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 67° liegt; dieselben sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl$:	Gefunden
H	4,19	4,18 %
C	59,42	59,51 „
N	10,66	10,64 „.

[1]) Z. B. P. Jacobson, Ann. Chem. 287, 118; hier auch eine Uebersicht über die betr. Litteratur.

Das Chlorhydrat bildet feine, weisse Nadeln, die bei 172° schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl$. HCl:	Gefunden:
HCl	12,21	11,99 %.

o-Amidobenzyl-o-chloranilin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2.NH.C_6H_4Cl\,1.2.\end{cases}$

Die Reduction der oben beschriebenen Nitroverbindung wurde unter den früher angegebenen Bedingungen mit Zinkstaub und Eisessig ausgeführt. Verdünnt man die Reductionsflüssigkeit mit etwa dem doppelten Volumen Wasser, so fällt ein schmieriges, öliges Produkt aus, welches abfiltrirt wird. Alsdann fügt man Natronlauge zum Filtrat, bis dasselbe nur noch schwach sauer reagirt; dabei scheidet sich die Amidoverbindung als bräunliches Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde; beim Abdestilliren des letzteren hinterblieb ein dickflüssiges Oel, welches in der Kälte theilweise erstarrte. Das Produkt wurde durch Aufstreichen auf Thon von dem anhaftenden Oel befreit und alsdann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten so gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 58° gefunden wurde. Leicht löslich in Aether und Benzol, ebenfalls in Alkohol beim Erwärmen. Die Ausbeute betrug etwa 30% der angewandten Nitroverbindung.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
H	5,59	5,66 %
C	67,09	67,01 „
N	12,04	11,98 „.

Das aus der Reductionsflüssigkeit zunächst auf Zusatz von Wasser ausfallende schmierige Produkt scheint aus einem Gemenge von o-Chlorphenylindazol und dem aus 2 Mol. der Nitroverbindung sich bildenden Azokörper, dem o-Azobenzyl-o-chloranilin, zu bestehen. Durch Lösen in Eisessig und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser, resp. durch öfteres Wiederholen dieser Operation konnte schliesslich aus dem schmierigen Oel ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper gewonnen werden; derselbe schmolz bei 160° und ist nach seiner Aehnlichkeit mit den bei der Reduction des o-Nitrobenzyl-o-toluidins wie des weiter unten beschriebenen o-Nitrobenzyl-o-anisidins

entstandenen Azoverbindungen höchst wahrscheinlich der vorhin erwähnte Azokörper.

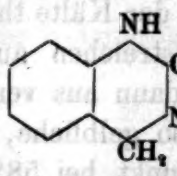
o-Amidobenzyl-o-chloranilinchlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_2Cl.HCl$.

Aus der salzsauren, alkoholischen Lösung der Base auf vorsichtigen Zusatz von Aether in wasserhellen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Schmelzp. 152°.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl.HCl$:	Gefunden:
HCl	13,58	13,52 %.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlorhydrat resultirte stets ein mehr oder minder braun gefärbtes Oel, aus dem kein reines Produkt isolirt werden konnte.

3-Orthochlorphenylthiotetrahydrochinazolin,



Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt bildete weisse, seidenglänzende Blättchen, die sich nach einiger Zeit am Licht schwach röthlich färbten; dieselben erweichen bei 199° unter Gelbfärbung und schmelzen bei 200°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2SCl$:	Gefunden:
H	4,03	4,18 %
C	61,20	61,13 „
S	11,65	11,75 „.

Reduction des Chlorphenylthiotetrahydrochinazolins mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung.

Auf 1 Grm. Thiochinazolin wurden 4 Grm. Natrium verwandt; es zeigte sich, dass das Reductionsprodukt alsdann schwefelfrei war. Die erhaltene Substanz krystallisirte aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln und erwies sich in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem bekannten 3-Phenyltetrahydrochinazolin; bei der Reduction ist also nicht allein

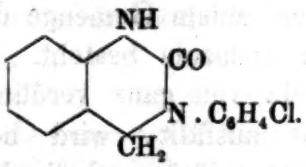
der Schwefel, sondern auch das Chlor durch Wasserstoff ersetzt worden, entsprechend folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{11}N_2SCl + 3H_2 = H_2S + HCl + C_{14}H_{14}N_2.$$

Da das Chloratom bei der Reduction durch Wasserstoff ersetzt worden ist, so ist in diesem Falle keine Sprengung des Ringes eingetreten. Die Elementaranalyse ergab ebenfalls die für das Phenyltetrahydrochinazolin berechneten Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
H	6,67	6,71 %
C	80,00	79,80 „ .

Oxydation des Chlorphenylthiotetrahydrochinazolins mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung im Rohr bei 150°. Es resultirt das o-Chlorphenylketotetrahydrochinazolin



Das Produkt fällt aus der vom Quecksilbersulfid abfiltrirten alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Blättchen erhalten. Der Körper ist löslich in Alkohol, schwerer in Essigäther. Schmelzp. 207°.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2OCl$:	Gefunden:
H	4,25	4,46 %
C	64,94	64,69 „ .

XI.

Ueber o-Amidobenzyl-m-chloranilin;

von

Francis E. Francis.

o-Nitrobenzyl-m-chloranilin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2NH.C_6H_4Cl\ 1.3.\end{cases}$

Die Darstellung dieser Verbindung aus Nitrobenzylchlorid und m-Chloranilin gleicht ganz derjenigen der vorhin beschriebenen Orthoverbindung. Die ebenfalls als Oel ausfallende Nitroverbindung wurde mit Aether aufgenommen und die beim

Verdunsten des letztern zurückbleibende Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so derbe, gelbe Krystalle, die bei 59° schmelzen; sie werden von Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen, schwer von kaltem Ligroïn, gar nicht von Wasser.

1. 0,163 Grm. Substanz gaben 15,2 Ccm. N bei 745 Mm. B u. 16°.
2. 0,2082 Grm. Substanz gaben 0,1172 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
N	10,66	10,61 %
Cl	13,52	13,90 „.

o-Amidobenzyl-m-chloranilin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2NH.C_6H_4Cl\end{cases}$ 1.3.

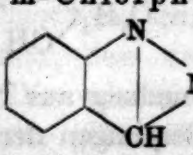
Die Reduction der Nitroverbindung führte zu einem öligen Produkt, welches aus einem Gemenge des Amidokörpers und des entsprechenden Indazols besteht. Dieses Basengemisch, welches durch Zusatz von ganz verdünnter Natronlauge zur Reductionsflüssigkeit ausfällt, wird behufs Trennung und Reinigung in Alkohol gelöst, und die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt; dabei scheidet sich das Indazol krystallinisch aus, während die Amidoverbindung in Lösung bleibt. Aus dem Filtrat wird beim Neutralisiren mit Alkali das o-Amidobenzyl-m-chloranilin erhalten; dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel. Zur Analyse wurde das Chlorhydrat verwandt, welches aus conc. alkoholischer Lösung der Base beim Hinzufügen von Salzsäure in glänzenden, weissen Blättchen gewonnen wurde, deren Schmelzpunkt bei 137°—138° liegt. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

0,1973 Grm. Substanz gaben 0,0978 Grm. H_2O u. 0,4216 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl.HCl$:	Gefunden:
H	5,21	5,51 %
C	58,00	58,27 „.

Das

m-Chlorphenylindazol,



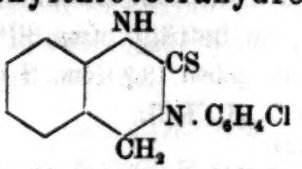
wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet weisse, grosse Blätter, die bei 110° schmelzen und

sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol lösen.

0,1814 Grm. Substanz gaben 0,0695 Grm. H_2O und 0,4557 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_2Cl$:	Gefunden:
H	3,93	4,25 %
C	68,27	68,51 „ .

m-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin,



aus o-Amidobenzyl-m-chloranilin und Schwefelkohlenstoff. Das Rohprodukt wurde aus heissem Alkohol, von dem es ziemlich schwer aufgenommen wird, umkrystallisirt und bildet so glasglänzende, wasserhelle Nadeln, welche mit Ausnahme von Eisessig und Chloroform in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich sind. Schmelzp. 198°—199°.

0,1695 Grm. Substanz gaben 0,0674 Grm. H_2O u. 0,3784 Grm. CO_2.

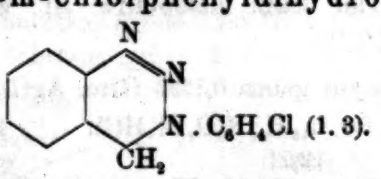
	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2SCl$:	Gefunden:
H	4,57	4,41 %
C	61,20	60,88 „.

Bei der Reduction dieses Thiochinazolins mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung wurde derselbe Verlauf wie bei der betreffenden o-Chlorverbindung constatirt. Indem nicht nur der Schwefel, sondern auch das Chloratom durch Wasserstoff substituirt wurde, resultirte das bekannte Phenylthiotetrahydrochinazolin; das Reductionsprodukt zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit dem letzteren, auch ergab die Analyse die entsprechenden Zahlen.

0,1525 Grm. Substanz gaben 0,0945 Grm. H_2O u. 0,446 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
H	6,66	6,88 %
C	80,00	79,76 „.

β-Phen-m-chlorphenyldihydrotriazin,



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am besten, wenn man Amylnitrit auf die alkoholische Lösung des sal-

sauren Amidobenzyl-m-chloranilins einwirken lässt. 2 Grm. Salz wurden in Alkohol gelöst und ein Ueberschuss von Amylnitrit hinzugegeben; die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Beim Verdünnen mit wenig Wasser scheidet sich alsdann das Triazin in gelben Nadeln aus, welche bei 146°—147° unter Gasentwicklung schmelzen. Dieses Phentriazin löst sich leicht in Benzol, Aether und heissem Alkohol, schwer in Ligroïn. Die Ausbeute ist gut, sie beträgt etwa 80% der theoretischen.

0,1266 Grm. Substanz gaben 18,9 Ccm. N bei 18° und 742 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Cl$:	Gefunden:
N	17,24	16,82 %.

XII.

Ueber o-Amidobenzyl-p-chloranilin;

von

C. Volkening.

C. Paal und W. Krückeberg haben bereits das o-Nitrobenzyl-p-chloranilin gelegentlich ihrer synthetischen Arbeiten über Chinazolinderivate näher beschrieben.[1]) Die Nitroverbindung wurde nach der a. a. O. gegebenen Vorschrift dargestellt und einige Salze derselben untersucht.

o-Nitrobenzyl-p-chloranilinchlorhydrat, $C_{12}H_{11}N_2O_2Cl.HCl$.

Die heisse alkoholische Lösung der Base wird mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt; bereits in der Wärme scheidet sich das Chlorhydrat als weisse Krystallmasse aus. Ist die alkoholische Lösung nicht zu concentrirt, so erhält man farblose, durchsichtige, lange Prismen, die an der Luft, mehr noch bei schwachem Erwärmen, sich oberflächlich gelb färben, indem sie Salzsäure abgeben und theilweise die Nitrobase zurückgebildet wird. Das Salz dissociirt in wässriger Lösung. Schmelzp. 170°—172°.

0,294 Grm. Substanz gaben 0,1385 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl.HCl$:	Gefunden:
HCl	12,21	11,97 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 542.

o-Nitrobenzyl-p-chloranilinsulfat, $(C_{13}H_{11}N_2O_2Cl)_2H_2SO_4$.

Setzt man zur alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzyl-p-chloranilin verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) in geringem Ueberschuss, so scheidet sich das Salz nach kurzer Zeit in feinen Nadeln ab, die am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Glänzende, schneeweisse Nadeln, die sich am leichtesten in heissem Eisessig lösen.

0,1316 Grm. Substanz gaben 0,1158 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{13}H_{11}N_2O_2Cl)_2H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4	15,73	15,40 %

o-Amidobenzylparachloranilin.

Bei der in derselben Weise wie beim Nitrobenzylanilin geleiteten Reduction des Nitrobenzylchloranilins bildet sich Chlorphenylindazol in verhältnissmässig geringer Menge als Nebenprodukt. Nach wiederholten Versuchen stellte sich heraus, dass es genügt, ein gleiches Volumen Wasser zur Reductionsflüssigkeit zu geben, um sämmtliches Indazol auszufällen; es empfiehlt sich, dasselbe mit Hülfe der Saugpumpe so schnell wie möglich abzufiltriren, da nach einiger Zeit auch ein Theil der neuen Amidobase sich abscheidet; die letztere gewinnt man aus dem Filtrat in der früher angegeben Weise durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge als flockigen, weissen Niederschlag.

Das o-Amidobenzyl-p-chloranilin krystallisirt aus mässig verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 89°—90° liegt; es wird von den meisten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und bildet mit Mineralsäuren beständige Salze.

1. 0,1603 Grm. Substanz gaben 0,393 Grm. CO_2 u. 0,0853 Grm. H_2O.
2. 0,1886 Grm. Substanz gaben 21 Ccm. N bei 737 Mm. B u. 22°.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden: 1.	2.
C	67,09	66,6 %	—
H	5,59	5,88 „	—
N	12,04	—	12,22 %

o-Amidobenzyl-p-chloranilinchlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_2Cl.HCl$.

Zur Darstellung dieses Chlorhydrats erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig: Man löst die Base unter schwachem Erwärmen in etwas mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge einer 10procent. Salzsäure; es erfolgt dann in der Kälte die Ausscheidung des Salzes, jedoch bleibt stets ein Theil desselben in Lösung. Sowohl beim Abdampfen der wässrigen Lösung wie beim Verdunsten im Exsiccator über Schwefelsäure tritt theilweise Zersetzung ein unter Abscheidung eines braunen Oeles.

0,3054 Grm. Substanz gaben 0,162 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl.HCl$:	Gefunden:
HCl	13,58	13,49 %.

Erwärmt man dagegen die Base mit der eben zur Lösung erforderlichen Menge einer 20procent. Salzsäure, so scheidet sich beim schnellen Erkalten der Lösung ein Salz aus, welches 2 Mol. Salzsäure enthält.

0,2543 Grm. Salz gaben 0,2367 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl.(HCl)_2$:	Gefunden:
HCl	23,89	23,67 %.

Beim Erhitzen auf 50°—60° verliert dieses Dichlorhydrat 1 Mol. der Säure.

Condensation mit Benzaldehyd.

Kocht man eine concentrirte Lösung von Amidobenzylchloranilin in absolutem Alkohol mit einem geringen Ueberschuss an Benzaldehyd kurze Zeit am Rückflusskühler, so scheiden sich schon in der Wärme Krystalle in Form von langen, gelblich weissen Nadeln aus; dieselben wurden durch Waschen mit kaltem Alkohol, in dem sie schwer löslich, von dem anhaftenden Benzaldehyd gereinigt. Der Körper krystallisirt aus Ligroïn in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 115°—116° schmelzen; er ist leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn. — Beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf; nach Analogie der Conden-

sation von Benzaldehyd mit Amidobenzylanilin ist die vorliegende Verbindung:

Benzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin.

1. 0,1435 Grm. Substanz gaben 0,3925 Grm. CO_2 u. 0,071 Grm. H_2O.
2. 0,2723 Grm. Substanz gaben 21 Ccm. N bei 734 Mm. B u. 12°.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Cl$:	Gefunden: 1.	2.
C	74,88	74,60 %	—
H	5,30	5,41 „	—
N	8,73	—	8,83 %.

Condensation mit Salicylaldehyd,

Berechnete Mengen Base und Aldehyd wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fiel das Condensationsprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute aus. Es wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sternförmig gruppirten, goldgelben Prismen aus. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei 124°. Durch Säuren wird es in Base und Aldehyd gespalten.

1. 0,140 Grm. Subssanz gaben 0,365 Grm. CO_2 u. 0,0667 Grm. H_2O.
2. 0,1928 Grm. Substanz gaben 14,5 Ccm. N bei 739 Mm. B u. 20°.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2OCl$:	Gefunden: 1.	2.
C	71,32	71,10 %	—
H	5,05	5,29 „	—
N	8,32	—	8,36 %.

Condensation mit m-Nitrobenzaldehyd,

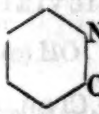
Bei der Einwirkung dieses Aldehyds auf das Amidobenzylchloranilin bildet sich stets neben dem krystallinisch ausfallenden Condensationsprodukt eine geringe Menge Harz. Der krystal-

linische Körper wurde aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt und dessen Schmelzpunkt darauf bei 86° gefunden. Diese Benzylidenverbindung ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn.

1. 0,1511 Grm. Substanz lieferten 0,3623 Grm. CO_2 u. 0,063 Grm. H_2O.
2. 0,146 Grm. Substanz lieferten 15 Ccm. N bei 745 Mm. B u. 22°.

	Berechnet für $C_{30}H_{16}N_3O_2Cl$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,66	65,39 %	—
H	4,37	4,61 „	—
N	11,49	—	11,75 %.

Acetyl-o-amidobenzyl-p-chloranilin,

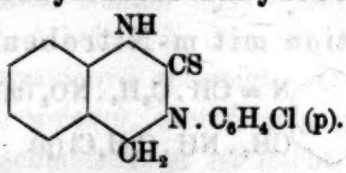


Wird die Base 2—3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht und die Flüssigkeit alsdann in verdünnte Sodalösung gegossen, so scheidet sich ein bräunliches Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Das Produkt krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, langen Prismen; es löst sich leicht in heissem Benzol, ferner in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 188°. Die Analyse ergab Zahlen, welche für eine Monoacetylverbindung sprechen.

1. 0,1645 Grm. Substanz lieferten 0,3945 Grm. CO_2 u. 0,0838 Grm. H_2O.
2. 0,2447 Grm. Substanz lieferten 22 Ccm. N bei 743 Mm. B u. 14°.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2OCl$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,57	65,34 %	—
H	5,46	5,66 „	—
N	10,2	—	10,33 %.

p-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin,



Glänzende, silberweisse Blättchen, die mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und siedendem Eisessig in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind; sie schmelzen bei 228°.

1. 0,1394 Grm. Substanz gaben 0,3117 Grm. CO_2 u. 0,055 Grm. H_2O.
2. 0,1628 Grm. Substanz gaben 14,5 Ccm. N bei 735 Mm. B und 18°.
3. 0,1782 Grm. Substanz gaben 0,160 Grm. $BaSO_4$.

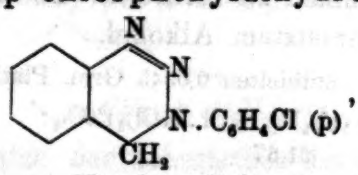
	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2ClS$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	61,20	60,97 %	—	—
H	4,07	4,38 „	—	—
N	10,20	—	9,94 %	—
S	11,66	—	—	12,20 %.

Reduction des p-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolins.

Behufs Reduction dieser Substanz wurde 1 Grm. fein gepulvert in 40 Ccm. absolutem Alkohol suspendirt und 6 Grm. metallisches Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Durch Zusatz von ungefähr dem gleichen Volumen Wasser erfolgte eine flockige Ausscheidung. Das erhaltene Produkt erwies sich jedoch noch schwefelhaltig und besass den Schmelzpunkt des Thiochinazolins. Infolge dessen wurde der Versuch wiederholt und zwar bei derselben Menge Substanz 15 Grm. Natrium angewandt, jedoch ohne besseren Erfolg. — Da möglicher Weise die Reduction erst bei höherer Temperatur vor sich gehen konnte, so wurde derselbe Versuch mit Amylalkohol angestellt; das Resultat blieb das gleiche, der erhaltene Körper gab noch eine deutliche Schwefelreaction und der Schmelzpunkt differirte nicht wesentlich von dem des Ausgangsproduktes.

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd entstand eine schwefelfreie Verbindung, wahrscheinlich das entsprechende Ketochinazolin; die Ausbeute war jedoch eine so schlechte, dass die nähere Untersuchung unterblieb.

β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin,



entsteht bei Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren wässrigen Lösung des o-Amidobenzyl-p-chloranilins.

Dieses Derivat krystallisirt aus der heiss concentrirten alkoholischen Lösung in schönen, goldgelben Blättchen, während

aus der Lösung in Benzol beim Verdunsten sich durchsichtige, derbe Krystalle bilden. Schmelzp. 134°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn. — Eine bessere Ausbeute — ungefähr 30% der theoretischen — an vorliegendem Körper wird gewonnen, wenn man anstatt Natriumnitrit zur wässrigen Lösung des salzsauren o-Amidobenzylchloranilins, Amylnitrit zur alkoholischen Lösung des genannten Benzylendiaminsalzes giebt und die Lösung bis ungefähr zum Sieden erwärmt; beim Erkalten scheidet sich dann das Triazin gleich in gelben Blättchen aus.

1. 0,149 Grm. Substanz gaben 0,3491 Grm. CO_2 u. 0,0576 Grm. H_2O.
2. 0,1082 Grm. Substanz gaben 16,5 Ccm. N bei 742 Mm. B u. 14°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.
C	63,65	63,89 %	—
H	4,11	4,30 „	—
N	17,24	—	17,41 %.

Das

Chlorhydrat, $C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl$,

erhält man in feinen, glänzenden Nadeln, wenn zu der mit Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung der Base vorsichtig Aether gegeben wird. Das Salz schmilzt bei 103° unter gleichzeitigem Verpuffen, es löst sich leicht in Alkohol und dissociirt in wässriger Lösung.

0,2143 Grm. Salz gaben 0,1089 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl$:	Gefunden:
HCl	13,03	12,92 %.

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl)_2PtCl_4$.

Dunkelgelbe bis gelbbraune Nadeln, die bei 130° anfangen sich unter Aufschäumen zu zersetzen. Es löst sich am besten in mit Salzsäure versetztem Alkohol.

0,2522 Grm. Salz enthielten 0,0545 Grm. Platin.

	Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,67	21,60 %.

Golddoppelsalz, $(C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl)_2AuCl_3$.

Dunkelgelbe Blättchen, die bei 105° verpuffen; dieselben sind ebenfalls leicht löslich in Alkohol, der stark salzsäurehaltig

0,1858 Grm. Salz lieferten 0,0422 Grm. Au.

	Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_2Cl.HCl)_2AuCl_3$:	Gefunden:
Au	22,77	22,71 %.

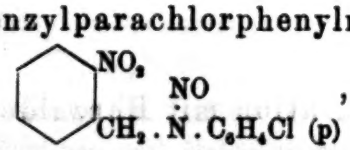
Pikrat, $C_{13}H_{10}N_2Cl.C_6H_3N_3O_7$.

Orangefarbene Nadeln, die sich schwer in Alkohol lösen und mit Wasser in Base und Säure zerfallen; sie verpuffen bei 109°.

0,1139 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. N bei 744 Mm. B und 22°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2Cl.C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N	17,77	17,90 %.

o-Nitrobenzylparachlorphenylnitrosamin,

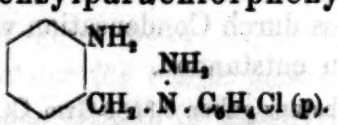


wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrobenzyl-p-chloranilin in bernsteinähnlichen, derben Kryställchen ausgeschieden. Man erhält dasselbe am schönsten aus Essigäther und zwar beim langsamen Verdunsten dieses Lösungsmittels in gelben, durchscheinenden Prismen; dieselben schmelzen bei 100° und lösen sich leicht in Benzol, Eisessig und heissem Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn.

1. 0,1768 Grm. Substanz gaben 0,3455 Grm. CO_2 u. 0,0573 Grm. H_2O.
2. 0,1943 Grm. Substanz gaben 25,5 Ccm. N bei 731 Mm. B u. 18°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_2Cl$:	Gefunden: 1.	2.
C	53,51	53,29 %	—
H	3,43	3,60 „	—
N	14,40	—	14,51 %.

o-Amidobenzylparachlorphenylhydrazin,



Beim Verdunsten der ätherischen Lösung in schön ausgebildeten, grossen, wasserhellen Säulen, die zum Theil kreuzweise verwachsene Zwillingskrystalle bilden. Schmelzp. 95°. Die Base wird von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

Versetzt man die schwach salzsaure, wässrige Lösung unter guter Kühlung langsam mit Natriumnitrit, so bildet sich das früher beschriebene β-Phenparachlorphenyldihydrotriazin und zwar in diesem Falle in besserer Ausbeute als unter den gleichen Bedingungen aus o-Amidobenzylparachloranilin.

1. 0,2008 Grm. Substanz gaben 0,4631 Grm. CO_2 u. 0,109 Grm. H_2O.
2. 0,1483 Grm. Substanz gaben 22,1 Ccm. N bei 731 Mm. B u. 19°.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.
C	63,03	62,89 %	—
H	5,65	6,03 „	—
N	16,96	—	17,19 %.

Condensation mit Benzaldehyd,

Erhitzt man die alkoholische Lösung des Hydrazins mit etwas mehr als der für 2 Mol. berechneten Menge Benzaldehyd ca. $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler, so beginnt bereits in der Wärme eine krystallinische Ausscheidung, beim Erkalten erfolgt dieselbe vollständig. Das Produkt wurde aus Alkohol-Aether krystallisirt; nachdem der grösste Theil des Aethers verdunstet, schiesst es in langen, verfilzten Nadeln an, die bei 150° schmelzen. Das Condensationsprodukt löst sich leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Alkohol; es charakterisirt sich in seinem Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren — es wird durch dieselbe in Base und Aldehyd gespalten — als eine Benzylidenverbindung und ist der Analyse gemäss durch Condensation von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Hydrazin entstanden.

1. 0,1276 Grm. Substanz gaben 0,3569 Grm. CO_2 u. 0,0627 Grm. H_2O.
2. 0,2701 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. N bei 747 Mm. B u. 21°.

	Berechnet für $C_{27}H_{22}N_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,50	76,27 %	—
H	5,19	5,45 „	—
N	9,92	—	10,26 %.

XIII.

Ueber o-Amidobenzyl-p-bromanilin;

von

Fr. Heinen.

Das o-Nitro- und o-Amidobenzyl-p-bromanilin wurden bereits von C. Paal und F. Koch[1]) dargestellt, von der Amidoverbindung ist nur die Base selbst beschrieben. Ich fand die dort mitgetheilten Angaben über die Base bestätigt und habe zur näheren Charakterisirung der letzteren zunächst einige Salze dargestellt.

o-Amidobenzyl-p-bromanilindichlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_2Br.(HCl)_2$.

Bei der Darstellung des Salzes ist einige Vorsicht nothwendig, da beim Erhitzen mit Salzsäure theilweise Zersetzung erfolgt. Die fein pulverisirte Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge conc. Salzsäure übergossen, die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, kräftig durchgeschüttelt und etwa ungelöst bleibende Antheile möglichst schnell abfiltrirt. Nach ganz kurzer Zeit krystallisirte dann im Filtrat das Chlorhydrat in weissen, glänzenden Blättchen aus. Der niedrige Schmelzpunkt des Salzes (93°—94°) lässt darauf schliessen, dass dasselbe bei dieser Temperatur bereits theilweise in Base und Säure zerlegt wird. Wird die concentrirte, wässrige Lösung des Salzes stark verdünnt, so tritt durch theilweise Dissociation schwache Trübung ein.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Br.(HCl)_2$:	Gefunden:
HCl	20,86	20,47 %.

o-Amidobenzyl-p-bromanilinoxalat, $C_{13}H_{13}N_2Br.C_2H_2O_4$.

Beim Versetzen einer heiss concentrirten alkoholischen Lösung der Base mit der für 1 Mol. berechneten Menge Oxalsäure scheidet sich das Oxalat in mikrokrystallinischer Form aus. In Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Wasser, beim Kochen wird es zerlegt. Es erweicht gegen 112° und ist bei 127° vollständig geschmolzen.

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 550.

0,2245 Grm. Substanz gaben 16,2 Ccm. N bei 737 Mm. B u. 20°.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Br \cdot C_2H_2O_4$:	Gefunden:
N	7,63	8,00 %

Condensation mit Benzaldehyd,

$N = CH \cdot C_6H_5$

$CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ (p)

Benzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin.

Schon während des Erwärmens der conc. alkoholischen Lösung der beiden Componenten beginnt die Ausscheidung von schönen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln; dieselben wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigten alsdann den Schmelzp. 122°. Die Krystalle sind in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich, weniger in Aether, schwer in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Durch Säuren wird die Verbindung wieder in Base und Aldehyd gespalten.

1. 0,1795 Grm. Substanz gaben 0,4315 Grm. CO_2 u. 0,076 Grm. H_2O.
2. 0,2165 Grm. Substanz gaben 14,6 Ccm. N bei 740 Mm. B u. 16°.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Br$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,75	65,57 %	—
H	4,65	4,71 „	—
N	7,67	—	7,65 %.

Condensation mit Salicylaldehyd,

$N = CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$

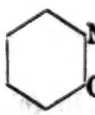
$CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$.

Die Einwirkung des Aldehyds vollzieht sich nach kurzem Erwärmen. Die alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne, gelbe Prismen, deren Schmelzpunkt bei 143°—144° liegt. Sie sind leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen die Verbindung in ihre Componenten.

1. 0,211 Grm. Substanz gaben 0,487 Grm. CO_2 u. 0,085 Grm. H_2O.
2. 0,218 Grm. Substanz gaben 14,8 Ccm. N bei 740 Mm. B u. 24°.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3OBr$:	Gefunden: 1.	2.
C	62,99	62,93 %	—
H	4,46	4,47 „	—
N	7,34	—	7,40 %.

Condensation mit p-Nitrobenzaldehyd,



$N = CH . C_6H_4 . NO_2$ (p)

$CH_2 . NH . C_6H_4Br$ (p).

Bei der Einwirkung dieses Aldehyds auf die Base konnte die Bildung einer geringen Menge eines harzigen Nebenproduktes nicht vermieden werden. Die bei der Reaction entstandenen braunen Krystalle wurden von dem anhaftenden Harz mechanisch getrennt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Mit Ausnahme von Eisessig und Benzol ist die neue Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Schmelzpunkt 144°.

1. 0,163 Grm. Substanz gaben 0,3495 Grm. CO_2 u. 0,0582 Grm. H_2O.
2. 0,1632 Grm. Substanz gaben 15,8 Ccm. N bei 738 Mm. B u. 20°.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3O_2Br$:	Gefunden: 1.	2.
C	58,43	58,47 %	—
H	3,92	3,96 „	—
N	10,47	—	10,75 %.

Acetyl-o-amidobenzyl-p-bromanilin,

$NH . CO . CH_3$

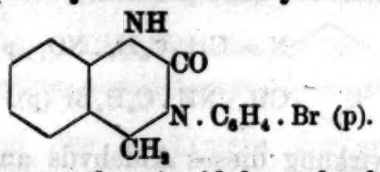
$CH_2 . NH . C_6H_4Br$.

Die Base wurde mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde sodann langsam in Sodalösung gegossen, wobei die Acetylverbindung in weissen Flocken ausfiel; aus Alkohol erhält man dieselbe in wasserhellen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 138° liegt. Sie werden von Alkohol, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen, sehr wenig von Aether und Ligroïn.

1. 0,186 Grm. Substanz gaben 0,387 Grm. CO_2 u. 0,0815 Grm. H_2O.
2. 0,229 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. N bei 737 Mm. B u. 16°.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2OBr$:	Gefunden: 1.	2.
C	56,43	56,73 %	—
H	4,70	4,86 „	—
N	8,77	—	8,63 %.

p-Bromphenylketotetrahydrochinazolin,



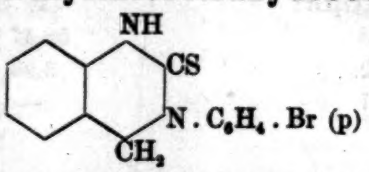
aus Phosgen und o-Amidobenzyl-p-bromanilin.

Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in schönen, durchsichtigen, quadratischen Täfelchen, die bei 226° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, leichter in siedendem Benzol, Eisessig und Chloroform.

0,1577 Grm. Substanz gaben 0,3185 Grm. CO_2 u. 0,054 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2BrO$:	Gefunden:
C	55,44	55,09 %
H	3,63	3,80 „.

p-Bromphenylthiotetrahydrochinazolin,



aus o-Amidobenzyl-p-bromanilin und Schwefelkohlenstoff.

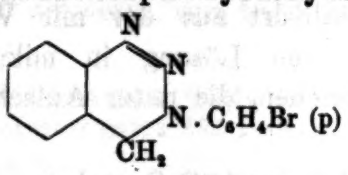
Das Rohprodukt bildet silberglänzende Blättchen. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in dem der Körper schwer löslich, wurden wasserhelle, lange, vierseitige Prismen erhalten. Als gutes Lösungsmittel für diese Verbindung erwies sich Amylalkohol. Schmelzp. 234°.

1. 0,1755 Grm. Substanz gaben 0,337 Grm. CO_2 u. 0,0535 Grm. H_2O.
2. 0,235 Grm. Substanz gaben 18,3 Ccm. N bei 737 Mm. B u. 19°.
3. 0,304 Grm. Substanz gaben 0,223 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2BrS$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	52,63	52,37 %	—	—
H	3,44	3,38 „	—	—
N	8,77	—	8,67 %	—
S	10,02	—	—	10,07 %.

Die Oxydation dieser Verbindung in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Rohr bei 150° lieferte der Erwartung gemäss das vorhin beschriebene p-Bromphenylketotetrahydrochinazolin.

β-Phenparabromphenyldihydrotriazin,



aus o-Amidobenzyl-p-bromanilin.

Auch bei der Darstellung dieses Triazinderivates empfiehlt sich die Anwendung von Amylnitrit. Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung fällt die neue Base in hellgelben, glänzenden Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 164° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroïn und fast unlöslich in Wasser.

1. 0,2045 Grm. Substanz gaben 0,4069 Grm. CO_2 u. 0,0645 Grm. H_2O.
2. 0,117 Grm. Substanz gaben 15,2 Ccm. N bei 741 Mm. B u. 20°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Br$:	Gefunden: 1.	2.
C	54,18	54,32 %	—
H	3,47	3,50 „	—
N	14,58	—	14,48 %.

Das

Chlorhydrat, $C_{13}H_{10}N_3Br.HCl$,

fällt aus der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in mikrokrystallinischer Form aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig und dissociirt mit Wasser. Schmelzp. 105°—106°.

0,235 Grm. Substanz gaben 0,0995 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Br.HCl$:	Gefunden:
HCl	11,20	10,76 %.

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{10}N_3Br.HCl)_2PtCl_4$.

Dunkelgelbe Nadeln, die bei 191° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen; das Salz ist schwer löslich in Alkohol.

0,288 Grm. Salz enthielten 0,047 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_3Br.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	19,94	19,74 %.

Golddoppelsalz, $(C_{13}H_{10}N_3Br.HCl)_2AuCl_3$.

Dasselbe krystallisirt aus der mit Wasser verdünnten, salzsauren alkoholischen Lösung in mikroskopisch kleinen, dunkelbraunen Nädelchen, die unter Aufschäumen bei 108°—109° schmelzen.

0,141 Grm. Salz lieferten 0,029 Grm. Au.

	Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_3Br.HCl)_2AuCl_3$:	Gefunden:
Au	20,63	20,56 %.

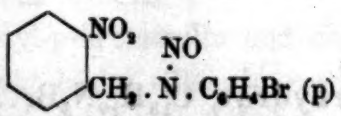
Pikrat, $C_{13}H_{10}N_3Br.C_6H_3N_3O_7$.

Aus Alkohol in zu Warzen vereinigten, orangerothen Nädelchen, die bei 106° unter fast gleichzeitigem Verpuffen schmelzen.

0,1065 Grm. Substanz lieferten 15,2 Cem. N bei 745 Mm. B u. 21°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Br.C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N	16,24	15,92 %.

o-Nitrobenzylparabromphenylnitrosamin,

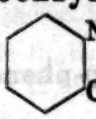


entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrobenzyl-p-bromanilin. Aus Alkohol in mikroskopisch kleinen Täfelchen, die sich in Ligroïn schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht lösen. Schmelzp. 167°.

1. 0,184 Grm. Substanz gaben 0,316 Grm. CO_2 u. 0,0525 Grm. H_2O.
2. 0,185 Grm. Substanz gaben 20,2 Ccm. N bei 741 Mm B u. 20°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3O_3Br$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,42	46,83 %	—
H	2,97	3,17 „	—
N	12,50	—	12,17 %.

o-Amidobenzyl-p-bromphenylhydrazin,



NH_2
NH_2
$CH_2 . N . C_6H_4Br$ (p)

bildet, aus Alkohol krystallisirt, wasserhelle, glänzende Täfelchen, die von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, schwerer von Ligroïn; sie schmelzen bei 119°—120°.

1. 0,1968 Grm. Substanz gaben 0,3865 Grm. CO_2 u. 0,0835 Grm. H_2O.
2. 0,303 Grm. Substanz gaben 39,5 Ccm. N bei 739 Mm. B und 22°.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3Br$:	Gefunden: 1.	2.
C	58,43	53,55 %	—
H	4,79	4,72 „	—
N	14,37	—	14,34 %.

Das Oxalat fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in kleinen, zu Warzen vereinigten Nädelchen aus, die bei 135° schmelzen. Die Analyse deutet darauf hin, dass sich 1 Mol. Oxalsäure an die Base angelagert hat.

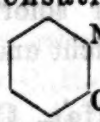
0,1923 Grm. Substanz gaben 0,331 Grm. CO_2 u. 0,0764 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3Br . C_2H_2O_4$:	Gefunden:
C	47,12	46,94 %
H	4,18	4,41 „.

Das o-Amidobenzylbromphenylhydrazin wird bei der Diazotirung in das β-Phen-p-bromphenyldihydrotriazin übergeführt.

Auch diese Hydrazinbase bildet, wie alle übrigen, mit Mineralsäuren sehr hygroskopische Salze.

Condensation mit Benzaldehyd,



$N = CH . C_6H_5$
$N = CH . C_6H_5$
$CH_2 . N . C_6H_4Br$ (p).

Lange, farblose Prismen, deren Schmelzp. bei 171° liegt. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

1. 0,2077 Grm. Substanz gaben 0,525 Grm. CO_2 u. 0,091 Grm. H_2O.
2. 0,199 Grm. Substanz gaben 16,9 Ccm. N bei 734 Mm. B u. 22°.

	Berechnet für $C_{27}H_{22}N_3Br$:	Gefunden: 1.	2.
C	69,23	68,94 %	—
H	4,70	4,87 „	—
N	8,97	—	9,28 %.

XIV.

Ueber o-Amidobenzyl-p-phenetidin;

von

Paul Hartmann.

o-Amidobenzyl-p-phenetidin,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2.NH.C_6H_4OC_2H_5\ (1.\ 4).\end{cases}$$

Die Reduction des nach den Angaben von S. Küttner[1]) dargestellten o-Nitrobenzyl-p-phenetidin wurde in der früher angegebenen Weise vorgenommen. Die neue Base bildet weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche bei 78° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht lösen; zum Umkrystallisiren verwendet man am besten mässig verdünnten Alkohol.

1. 0,1655 Grm. Substanz gaben 0,450 Grm. CO_2 u. 0,112 Grm. H_2O.
2. 0,1735 Grm. Substanz gaben 18,3 Ccm. N bei 741 Mm B u. 21°.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	74,38	74,16 %	—
H	7,44	7,52 „	—
N	11,57	—	11,70 %.

Trotzdem die Darstellung des o-Amidobenzyl-p-phenetidinchlorhydrats in der verschiedensten Weise versucht wurde, gelang es nicht, dasselbe in krystallinischer Form zu gewinnen; stets resultirte ein braunes, öliges Produkt. Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas fällt das Salz zwar in weissen Flocken aus, zerfliesst aber sofort beim Abfiltriren. Das braune Oel löst sich in Wasser leicht und vollkommen klar.

o-Amidobenzyl-p-phenetidinsulfat, $C_{15}H_{18}N_2O.H_2SO_4$.

Die Amidobase wird in wenig absolutem Alkohol gelöst, und verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Es findet sofort die Ausscheidung des schwefelsauren Salzes statt, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Krystallen gewonnen wird; der Schmelzp. liegt bei 100°. Das Salz löst sich klar in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 555.

0,1575 Grm. Salz gaben 0,107 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O.H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4	28,82	28,60 %.

o-Amidobenzyl-p-phenetidinoxalat, $(C_{15}H_{18}N_2O)_2 . C_2H_2O_4$.

Dasselbe scheidet sich aus der conc. alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz einer kalt gesättigten, wässrigen Lösung von Oxalsäure in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die bei 132° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol und sind unlöslich in Wasser.

0,1685 Grm. Substanz gaben 0,4115 Grm. CO_2 u. 0,1065 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_{15}H_{18}N_2O)_2 . C_2H_2O_4$:	Gefunden:
C	66,89	66,60 %
H	6,62	7,02 „.

Condensation mit Benzaldehyd,

$N = CH . C_6H_5$

$CH_2 . NH . C_6H_4 . OC_2H_5$.

Benzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetidin.

Die Base wurde mit der molekularen Menge Benzaldehyd 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und darauf das dickflüssige Oel in wenig Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit schieden sich warzenförmige Gebilde aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise gewinnt man den neuen Körper in derben Krystallen, die bei 137° schmelzen. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen die Verbindung wieder in Base und Aldehyd.

0,196 Grm. Substanz gaben 14,8 Ccm. N bei 733 Mm. B u. 15°.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O$:	Gefunden:
N	8,48	8,52 %.

Condensation mit Salicylaldehyd,

$N = CH . C_6H_4 . OH$

$CH_2 . NH . C_6H_4 . OC_2H_5$.

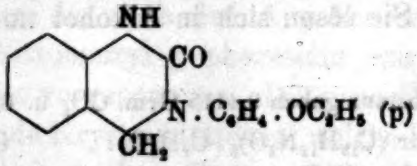
Die Reaktion verläuft unter den oben angegebenen Bedingungen vollkommen glatt. Das Condensationsprodukt bildet zu Büscheln vereinigte, gelblich weisse Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 94° gefunden wurde. Es ist gleich der

vorhin beschriebenen Benzylidenverbindung fast unlöslich in Aether und Ligroïn, leichter löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther und Chloroform.

0,1905 Grm. Substanz gaben 13,5 Ccm. N bei 745 Mm. B u. 16°.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,09	8,10 %.

Phenetylketotetrahydrochinazolin,

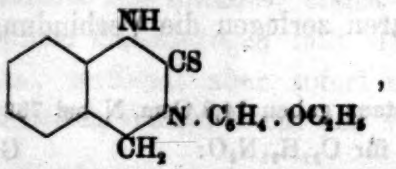


aus o-Amidobenzyl-p-phenetidin und Phosgen, wird nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 223° liegt; dieselben lösen sich in Eisessig, Essigäther und Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol; sie sind unlöslich in Ligroïn und Wasser.

0,1946 Grm. Substanz gaben 0,510 Grm. CO_2 u. 0,1035 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C	71,64	71,47 %
H	5,97	5,91 „.

Phenetylthiotetrahydrochinazolin,



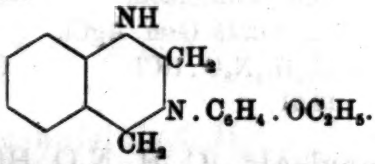
aus o-Amidobenzyl-p-phenetidin und Schwefelkohlenstoff.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer aufgenommen werden und fast unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser sind. Der Körper schmilzt bei 238°.

1. 0,2195 Grm. Substanz gaben 0,545 Grm. CO_2 u. 0,1168 Grm. H_2O.
2. 0,1903 Grm. Substanz gaben 16,8 Ccm. N bei 741 Mm. B u. 19°.
3. 0,2335 Grm. Substanz gaben 0,196 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2OS$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	67,71	67,72 %	—	—
H	5,63	5,91 „	—	—
N	9,86	—	9,90 %	—
S	11,27	—	—	11,52 %.

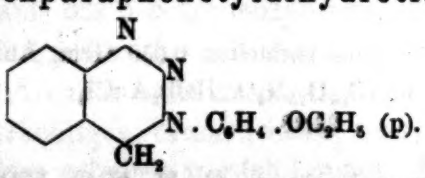
Bei der Reduction mit metallischem Natrium wird der Schwefel durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt, das Thiochinazolin geht in eine schwach basische Verbindung über, die sich identisch erwies mit dem von S. Küttner a. a. O. durch Reduction des Phenetyldihydrochinazolins erhaltenen Phenetyltetrahydrochinazolin:



Küttner beschreibt den Körper als perlmutterglänzende Blättchen von gelblicher Farbe und giebt den Schmelzp. 124° an. Das vorliegende Produkt ist von schneeweisser Farbe und schmilzt bei 129°; die geringe Schmelzpunktsdifferenz dürfte wohl auf eine Verunreinigung des von Küttner untersuchten Präparates zurückzuführen sein.

Die Oxydation des Phenetylthiochinazolins mit Quecksilberoxyd führt zum entsprechenden Ketoderivat.

β-Phenparaphenetyldihydrotriazin,



Der auf Zusatz von Natriumnitrit aus der Lösung des salzsauren o-Amidobenzylparaphenetidins sich ausscheidende gelbe Krystallbrei wird aus Alkohol umkrystallisirt und so in goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 144° unter Gasentwicklung schmelzen. Aus verdünnter Lösung krystallisirt diese Triazinbase in feinen, seidenglänzenden Nädelchen. Der neue Körper wird mit Ausnahme von Ligroïn von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. — Die Ausbeute ist besser als bei den meisten übrigen Phentriazinen; sie

beträgt ca. 50% der theoretischen, an reinem, umkrystallisirtem Produkt.

1. 0,1933 Grm. Substanz gaben 0,503 Grm. CO_2 u. 0,105 Grm. H_2O.
2. 0,101 Grm. Substanz gaben 15,2 Ccm. N bei 742 Mm. B u. 22°.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	71,14	70,90 %	—
H	5,93	6,03 „	—
N	16,60	—	16,63 %.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N_3O.HCl$.

Gelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche Nädelchen, die bei 115° unter Aufschäumen schmelzen.

0,188 Grm. Salz gaben 0,0945 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O.HCl$:	Gefunden:
HCl	12,61	12,78 %.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N_3O.HCl)_2PtCl_4$.

Braungelbe, glänzende Nadeln, die keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen, sondern sich über 100° unter Schwarzfärbung langsam zersetzen.

0,201 Grm. Salz enthielten 0,0425 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{15}H_{15}N_3O.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,24	21,14 %.

Golddoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N_3O.HCl)_2AuCl_3$.

Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats liefert auf Zusatz von Goldchlorid das Doppelsalz in rothbraunen, glänzenden Nadeln.

0,2235 Grm. Substanz enthielten 0,050 Grm. Au.

	Berechnet für $(C_{15}H_{15}N_3O.HCl)_2AuCl_3$:	Gefunden:
Au	22,28	22,37 %.

Bromhydrat, $C_{15}H_{15}N_3O.HBr$.

Glänzende, gelbe Nädelchen, die sich leicht in Alkohol lösen und bei 104° schmelzen.

0,2245 Grm. Substanz gaben 0,127 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O.HBr$:	Gefunden:
HBr	24,25	24,37 %.

Pikrat, $C_{15}H_{15}N_3O.C_6H_3N_3O_7$.

Aus der mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzten Lösung der Triazinbase in Alkohol scheidet sich das Pikrat

gleich in zu Büscheln vereinigten, dunkelgelben Nädelchen ab, die bei 120° verpuffen.

0,2015 Grm. Substanz lieferten 31,9 Ccm. N bei 736 Mm. B u. 20°.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N	17,43	17,53 %

Das Nitrosamin des o-Nitrobenzyl-p-phenetidins, sowie das aus demselben bei der Reduction entstehende o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin wurden bereits bei anderer Gelegenheit[1]) näher beschrieben.

XV.

Ueber o-Amidobenzyl-o-anisidin;

von

F. Brunner und Rud. Birk.

o-Nitrobenzyl-o-anisidin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3\end{cases}(1.2)$.

Die Darstellung dieser Verbindung war bereits einige Zeit vor Beginn dieser Untersuchung von F. Schilling[2]) ausgeführt worden und zwar durch Erhitzen von Nitrobenzylchlorid mit der für 3 Mol. berechneten Menge o-Anisidin.

Der grosse Ueberschuss an Anisidin war nöthig, weil sich sonst hauptsächlich die tertiäre Base, das Dinitrodibenzylanisidin bildete. Wir fanden, dass ein Ueberschuss an dem relativ werthvollen Anisidin überhaupt entbehrlich ist, wenn man bei der Reaction ca. die dreifache molekulare Menge Soda zusetzt; man erhält alsdann das o-Nitrobenzyl-o-anisidin in reiner Ausbeute von ca. 80 % der theoretischen. Die Nitroverbindung krystallisirt aus Alkohol beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in prächtigen, orangerothen, derben Krystallen, die in beliebiger Grösse erhalten werden können. Schmelzp. 80°.

Das bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entstehende

o-Amidobenzyl-o-anisidin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3\end{cases}$,

krystallisirt in farblosen, zarten Nadeln, deren Schmelzpunkt wir, ebenso wie F. Schilling, bei 99° fanden. Die Verbindung

[1]) Ber. 27, 2903.

[2]) Privatmittheilung von Hrn. Dr. Schilling.

färbt sich bei öfterem Umkrystallisiren mehr und mehr orange bis braungelb. Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und fällt auf Zusatz von Ammoniak in glänzenden Nädelchen wieder aus.

Das o-Amidobenzyl-o-anisidinchlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2O(HCl)_2$, gewinnt man, wenn die salzsaure alkoholische Lösung der Base vorsichtig mit Aether versetzt wird, in weissen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Das Salz färbt sich beim Erhitzen auf 160° braungelb, erweicht gegen 170° und schmilzt unscharf bei 175°—176°.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O(HCl)_2$:	Gefunden:
HCl	24,25	23,82 %.

Fügt man zur wässrigen Lösung des Salzes Natriumnitrit, so färbt sich die Lösung gelb bis braungelb. Alkali bewirkte eine Trübung der Flüssigkeit, indem ein Oel ausfiel. Wie beim o-Amidobenzyl-o-toluidin und -o-chloranilin gelang es auch hier nicht, aus dem ätherischen Auszug ein krystallinisches Produkt zu gewinnen.

Azo-o-benzyl-o-anisidin,

$$CH_3\overset{2}{O}.C_6H_4.\overset{1}{N}H.\overset{2}{C}H_2.C_6H_4.\overset{1}{N}=\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{2}{C}H_2.\overset{1}{N}H.C_6H_4\overset{2}{O}CH_3,$$

bildet sich, wie bereits erwähnt, als Nebenprodukt bei der Reduction des o-Nitrobenzyl-o-anisidins und zwar fällt diese Azoverbindung als dunkle, zähe Masse aus, wenn man die Reductionsflüssigkeit mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Aus Alkohol, in welchem sich die Azoverbindung weit schwerer löst als das Amidobenzylanisidin, erhielt ich orangefarbene Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 150°—151° gefunden wurde. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether.

Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen deuten auf eine obiger Formel entsprechende Verbindung hin.

	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4O_2$:	Gefunden:
C	74,33	74,06 %
H	6,19	6,36 „.

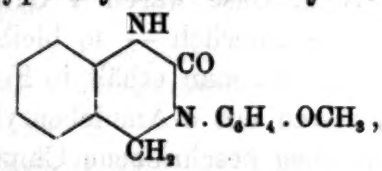
o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl-o-anisidin,

$$C_6H_4\begin{cases}N = CH.C_6H_4OH\ (1.2)\\ CH_2NH.C_6H_4OCH_3\ (1.2)\end{cases},$$

aus o-Amidobenzylanisidin und Salicylaldehyd. Das ziemlich träge krystallisirende Condensationsprodukt bildet intensiv gelbe, seidenglänzende, zarte Nadeln, die bei 79° schmelzen.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,43	8,65 %.

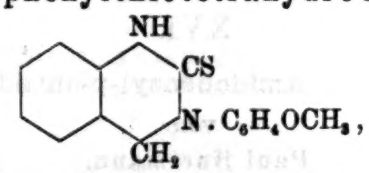
o-Methoxyphenylketotetrahydrochinazolin,



aus o-Amidobenzyl-o-anisidin und Phosgen. Diese Verbindung besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, sie krystallisirt aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich, in grossen, wasserhellen, gefiederten Säulen. Schwer löslich in Aether und Benzol, am leichtesten in Eisessig. Schmelzpunkt 217°—218°.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	11,02	11,23 %.

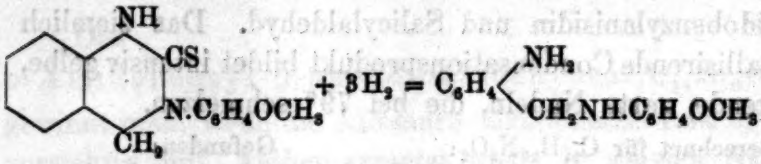
o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin,



aus o-Amidobenzyl-o-anisidin und Schwefelkohlenstoff. Wasserhelle, derbe, mit einander verwachsene Säulen, die eine deutliche Spaltbarkeit nach zwei Richtungen hin zeigen. Der Körper wird nur von siedendem Eisessig in grösserer Menge aufgenommen; er schmilzt bei 237° unter Gelbfärbung. Diese wie die vorhin beschriebene Ketoverbindung sind indifferent gegen Säuren und Alkali.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2S$:	Gefunden:
C	66,66	66,88 %
H	5,18	5,25 „ .

Bei der Reduction mit metallischem Natrium verhält sich das neue Thiochinazolin genau wie das o-Tolylthiotetrahydrochinazolin, indem eine Spaltung des Ringes herbeigeführt und die ursprüngliche Amidobase zurückgebildet wird:



Es gelang auch hier nicht, ein Zwischenprodukt bei dieser Reaction zu fassen; verringert man die Menge des metallischen Natriums — auf 1 Grm. Base waren 4 Grm. Na zur Vollendung der Reaction erforderlich — so bleibt ein Theil des Thiochinazolins unverändert, man erhält in Folge dessen dann ein Gemenge des letzteren mit o-Amidobenzylanisidin.

Erhitzt man das eben beschriebene Chinazolinderivat mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 140°, ein Versuch, der behufs Abspaltung der Methylgruppe unternommen wurde, so resultirt eine neue Verbindung, welche jedoch das erwartete Phenol nicht sein kann. Das Produkt löst sich nicht in Alkali, es besitzt vielmehr basischen Charakter und zeigt, der Analyse gemäss, dieselbe Zusammensetzung wie die Methoxyverbindung. Es sind Versuche unternommen, die Natur des fraglichen Körpers aufzuklären.

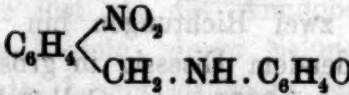
XVI.

Ueber o-Amidobenzyl-p-anisidin;

von

Paul Hartmann.

o-Amidobenzyl-p-anisidin,



Bei der Reduction des o-Nitrobenzyl-p-anisidins, welches nach den Angaben von S. Küttner a. a. O. aus o-Nitrobenzylchlorid und p-Anisidin in guter Ausbeute gewonnen wurde, bildet sich als Nebenprodukt das entsprechende p-Anisylindazol (weisse, perlmutterglänzende, bei 133° schmelzende Blättchen).

Es sei zugleich erwähnt, dass bei der Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf p-Anisidin nebenher in geringer Menge Dinitrodibenzyl-p-anisidin entsteht; zur Entfernung des letzteren löst man das Rohprodukt in Alkohol und versetzt es mit Salzsäure; es fällt dann nach kurzer Zeit das salzsaure Nitrobenzylanisidin aus, während die Dibenzylverbindung zum grössten Theil in Lösung bleibt; zur vollständigen Reinigung wäscht man das Salz dann noch mit Benzol.

Das o-Amidobenzyl-p-anisidin bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelblich weisse, glänzende Krystallschuppen, die bei 82° schmelzen; die Base wird von den meisten Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen.

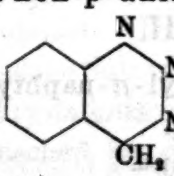
1. 0,2721 Grm. Substanz gaben 0,7332 Grm. CO_2 u. 0,1729 Grm. H_2O.
2. 0,1945 Grm. Substanz gaben 21 Ccm. N bei 747 Mm. u. 16°.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	73,86	73,49 %	—
H	7,02	7,09 „	—
N	12,28	—	12,37 %.

o-Amidobenzyl-p-anisidinchlorhydrat.

Der Darstellung des o-Amidobenzyl-p-anisidinchlorhydrats stellten sich dieselben Schwierigkeiten, wie beim Phenetylderivat entgegen, da das Salz ebenso hygroskopisch ist; es zerfliesst in kürzester Zeit an der Luft zu einem braunen Oel und musste deshalb von einer Analyse Abstand genommen werden.

β-Phen-p-anisyldihydrotriazin,



Das o-Amidobenzyl-p-anisidin liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure ebenfalls in guter Ausbeute das entsprechende Anisyltriazin. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe prächtig glänzende, gelbe Krystallschuppen, die bei 139° unter Zersetzung schmelzen. Die meisten Lösungsmittel nehmen die neue Base leicht auf.

1. 0,1826 Grm. Substanz lieferten 0,4691 Grm. CO_2 u. 0,0904 Grm. H_2O.
2. 0,1391 Grm. Substanz lieferten 22 Ccm. N bei 743 Mm. B u. 18°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	70,29	70,06 %	—
H	5,44	5,50 „	—
N	17,57	—	17,85 %.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3O.HCl$.

Aus der alkoholischen Lösung mit Aether in gelben, derben Kryställchen, die bei 91° unter Stickstoffabgabe schmelzen.

0,2151 Grm. Substanz gaben 0,114 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O.HCl$:	Gefunden:
HCl	13,25	13,48 %.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{13}N_3O.HCl)_2PtCl_4$.

Dasselbe bildet gelbe, glänzende Nädelchen, deren Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen war, da es sich über 100° langsam zu zersetzen beginnt.

0,2018 Grm. Substanz enthielten 0,0438 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{14}H_{13}N_3O.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,91	21,70 %.

Pikrat, $C_{14}H_{13}N_3O.C_6H_3N_3O_7$.

Goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, die bei 125° zu schmelzen beginnnen und verpuffen; das Salz löst sich verhältnissmässig leicht in Alkohol.

0,1597 Grm. Substanz lieferten 25,2 Ccm. N bei 750 Mm. B u. 17°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O.C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N	17,95	18,07 %.

XVII.

Ueber o-Amidobenzyl-α-naphtylamin;

von

Fr. Brand.

o-Amidobenzyl-α-naphtylamin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2NH.C_{10}H_7\end{cases}$.

Bei der Reduction des o-Nitrobenzyl-α-naphtylamins, welches vor einiger Zeit schon von C. Stolberg[1]) dargestellt worden, empfiehlt es sich, bei einer Temperatur von 10°—15° zu arbeiten. Im Uebrigen verfährt man nach der früher an-

[1]) C. Stolberg, Dissertat., Erlangen 1891.

gegebenen Vorschrift und erhält so die Base beim Verdünnen der essigsauren Lösung mit Wasser gleich in fast weissen Blättchen, die sich für die später dargelegten, synthetischen Versuche genügend rein erwiesen. Für die Analyse wurde ein Theil aus Alkohol umkrystallisirt. Die Base stellt dann fast weisse, etwas ins Röthliche spielende, glänzende Blättchen dar, die bei 134° schmelzen; sie sind leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und schwer löslich in Aether und Ligroïn. Die Lösungen zeigen blaurothe Fluorescenz. Die Ausbeute an reiner Base beträgt 60%—70% der angewandten Nitroverbindung.

1. 0,1940 Grm. Substanz gaben 0,5846 Grm. CO_2 u. 0,115 Grm. H_2O.
2. 0,1621 Grm. Substanz gaben 16,0 Ccm. N bei 739 Mm. u. 13°.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	82,26	82,17 %	—
H	6,45	6,57 „	—
N	11,29	—	11,33 %.

o-Amidobenzyl-α-naphtylamindichlorhydrat, $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$.

Die Darstellung des Salzes bereitete wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften einige Schwierigkeit. Es wurde nach mehreren Versuchen endlich krystallinisch erhalten, indem man die Base in Alkohol-Aether (1 Theil absolutem Alkohol und 10 Theile Aether) löste und über diese Lösung trocknes Salzsäuregas streichen liess, bis die Flüssigkeit schwach saure Reaction angenommen. Das anfänglich als weisse, flockige Masse ausgeschiedene Salz wird nach einiger Zeit beim Schütteln der Flüssigkeit krystallinisch; es wurde jetzt schnell abgesaugt, mit Aether gewaschen, bis derselbe nicht mehr sauer reagirte, und nun zur Analyse im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. An der Luft zerfliesst das Salz nach ganz kurzer Zeit; es wird von Alkohol leicht aufgenommen, während es in Wasser dissociirt. Der Analyse zufolge liegt ein Dichlorhydrat vor.

0,2125 Grm. Salz gaben 0,1922 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2 . (HCl)_2$:	Gefunden:
Cl	22,12	22,35 %.

o-Amidobenzyl-α-naphtylaminsulfat,

$C_{17}H_{16}N_2(H_2SO_4)_2$.

Das schwefelsaure Salz ist weniger hygroskopisch wie das salzsaure. Man erhält es in weissen, zu Warzen vereinigten Nadeln, wenn man die Base mit wenig Alkohol verrührt, verdünnte Schwefelsäure bis zur Lösung hinzufügt und nun die Lösung im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure zum Theil verdunsten lässt. Bei längerem Verweilen an der Luft zerfliesst das Salz; es löst sich in Alkohol, in Wasser dissociirt es ebenfalls. Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält 2 Mol. Säure.

1. 0,315 Grm. Salz gaben 0,3275 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,290 Grm. Salz gaben 0,3033 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2 . (H_2SO_4)_2$:	Gefunden: 1.	2.
H_2SO_4	43,94	43,71	43,96 %.

Condensation mit Benzaldehyd,

Benzyliden-o-amidobenzyl-α-naphtylamin.

Der Aldehyd wirkt auf die Base nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ausscheidung von Wasser ein. Aus der alkoholischen Lösung der Reactionsmasse erhält man durch geringe Mengen Harz verunreinigte Krystalle, die sich aus einer Lösung in Benzol-Ligroïn vollkommen rein in weissen Nadeln abscheiden. Letztere lösen sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn. Schmelzp. 107°. Dieses, wie die im Folgenden beschriebenen Condensationsprodukte des o-Nitrobenzyl-α- und -β-naphtylamins mit Aldehyden, welche alle in derselben Weise durch kurzes Erwärmen der Componenten auf 100° gewonnen wurden, werden durch verdünnte Mineralsäuren gespalten.

0,1895 Grm. Substanz gaben 0,5948 Grm. CO_2 u. 0,1023 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:	Gefunden:
C	85,71	85,60 %
H	5,95	5,99 „.

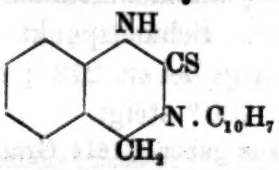
Condensation mit Salicylaldehyd,

Aus Alkohol in schwach gelb gefärbten, glänzenden Nadeln, die bei 162° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

0,2299 Grm. Substanz gaben 16,5 Ccm. N bei 735 Mm. B u. 17°.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
N	7,95	8,05 %.

α-Naphtylthiotetrahydrochinazolin,



aus o-Amidobenzyl-α-naphtylamin und Schwefelkohlenstoff.

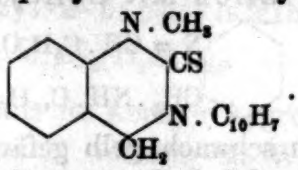
Wasserhelle, glänzende Blättchen, die bei 255° schmelzen; man erhält dieselben sehr schön aus Xylol und Amylalkohol; in diesen beiden Lösungsmitteln, sowie in Chloroform, lösen sie sich leicht, dagegen sehr schwer in Eisessig, Benzol und Alkohol, sie sind fast unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

1. 0,1866 Grm. Substanz gaben 0,509 Grm. CO_2 u. 0,0832 Grm. H_2O.
2. 0,1876 Grm. Substanz gaben 16,5 Ccm. N bei 733 Mm. B u. 21°.
3. 0,1698 Grm. Substanz gaben 0,1413 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	74,49	74,38 %	—	—
H	4,82	4,95 „	—	—
N	9,65	—	9,60 %	—
S	11,03	—	—	11,42 %.

Dieser Thioharnstoff wird nur sehr schwer durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung reducirt; zur vollständigen Reduction von 1 Grm. waren 15 Grm. Natrium erforderlich. Das entstandene Produkt erwies sich sowohl durch seinen Schmelzp. 134° wie durch seine übrigen Eigenschaften identisch mit o-Amidobenzyl-α-naphtylamin. Es hat also eine Sprengung des Chinazolinringes stattgefunden in derselben Weise wie bei denjenigen Phenylthiotetrahydrochinazolinen, in welchen in den Phenylrest ein Substituent in Orthostellung eingetreten ist.

1-Methyl-3-naphtylthiotetrahydrochinazolin,



Dieses Methylderivat entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das vorhin beschriebene Tetrahydrochinazolin; die Reaction erfolgt bei mehrstündigem Erhitzen in Methylalkohol unter Druck bei 100°. Beim Verdunsten der Reactionsflüssigkeit schiesst das jodwasserstoffsaure Salz der Methylverbindung in dicken Nadeln von gelblicher Farbe an; dieselben sind in absolutem Aethylalkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Methylalkohol. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Salzes liegt bei ca. 212°; es schwärzt sich, sobald die Temperatur über 200° steigt.

0,2975 Grm. Substanz gaben 0,1614 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2SJ$:	Gefunden:
J	29,39	29,31 %.

Die zugehörige Base krystallisirt aus Alkohol in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln. Dieselben lösen sich leicht in Aethyl- und Methylalkohol, in den meisten anderen Lösungsmitteln schwer.

0,1836 Grm. Substanz gaben 0,0887 Grm. H_2O u. 0,5041 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2S$:	Gefunden:
C	75,00	74,88 %
H	5,26	5,37 „.

Trotz mannigfacher Versuche gelang es nicht, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amidobenzyl-α-naphtylamin das entsprechende Phentriazinderivat zu gewinnen. Es resultirte stets ein braunes, schmieriges Produkt, aus dem sich kein reiner Körper isoliren liess.

XVIII.

Ueber o-Amidobenzyl-β-naphtylamin;

von

Fr. Brand.

o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2 . NH . C_{10}H_7\end{cases}$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde o-Nitrobenzylchlorid mit dem Doppelten der berechneten Menge β-Naphtyl-

amin in möglichst wenig Alkohol gelöst und ca. 5 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit begann die Reaction einzutreten, indem sich neben salzsaurem β-Naphtylamin Krystalle des Reactionsproduktes ausschieden. Nach der angegebenen Zeit ist sämmtliches o-Nitrobenzylchlorid umgewandelt; die ganze Masse wurde nun mit einer reichlichen Menge lauwarmen Wassers zur Lösung des salzsauren β-Naphtylamins tüchtig durchgeschüttelt, die ungelöst bleibenden Krystalle abfiltrirt, wiederholt mit warmem Wasser nachgewaschen und aus gleichen Theilen absolutem Alkohol und Eisessig umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man das Nitrobenzyl-β-naphtylamin in prächtigen, glänzenden, rothen Blättchen, die bei 162° schmelzen; sie werden mit Ausnahme von Chloroform von den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer aufgenommen.

1. 0,1897 Grm. Substanz gaben 0,5103 Grm. CO_2 u. 0,0892 Grm. H_2O.
2. 0,227 Grm. Substanz gaben 20,5 Ccm. N bei 739 Mm. B u. 18°.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	73,38	73,32 %	—
H	5,03	5,22 „	—
N	10,07	—	10,13 %.

o-Nitrobenzyl-β-naphtylaminchlorhydrat, $C_{17}H_{14}N_2O_2 . HCl$.

Man setzt zur concentrirten alkoholischen Lösung der Base Salzsäure, die rothe Farbe schlägt dabei in Gelb um und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von weissen Nadeln; das Salz löst sich schwer in Alkohol, etwas leichter in Eisessig und wird, wie das Chlorhydrat der entsprechenden α-Verbindung, durch Wasser vollständig zerlegt.

0,352 Grm. Substanz gaben 0,155 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2 . HCl$:	Gefunden:
Cl	11,28	10,88 %.

o-Amidobenzyl-β-naphtylamin, $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CH_2 . NH . C_{10}H_7\end{matrix}$.

Die Reduction des o-Nitrobenzyl-β-naphtylamins verläuft vollkommen glatt ohne Bildung eines Nebenproduktes. Das Reductionsprodukt ist um so reiner, je langsamer man den

Zinkstaub einträgt, wobei die Temperatur 10° nicht viel übersteigen darf. Durch Zusatz von etwa dem doppelten Volumen Wasser zur Reductionsflüssigkeit wird die Base vollkommen ausgefällt. — Die reine Amidoverbindung bildet, aus Alkohol krystallisirt, weisse, glänzende Blättchen, die nahezu dieselben Lösungsverhältnisse besitzen, wie die α-Verbindung. Die Lösungen zeigen blauviolette Fluorescenz. Schmelzp. 99°.

0,1916 Grm. Substanz gaben 0,5814 Grm. CO_2 u. 0,113 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	82,26	82,23 %
H	6,45	6,55 „.

Condensation mit Benzaldehyd,

$N = CH . C_6H_5$

$CH_2 . NH . C_{10}H_7$ (β).

Das Benzyliden-o-amidobenzyl-β-naphtylamin krystallisirt aus Alkohol in schönen, wasserhellen, derben Nadeln, deren Schmelzp. bei 122° liegt; es löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Alkohol.

0,2183 Grm. Substanz gaben 16,5 Ccm. N bei 734 Mm. B u. 16°.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:	Gefunden:
N	8,33	8,55 %.

Condensation mit Salicyldehyd,

$N = CH . C_6H_4 . OH$

$CH_2 . NH . C_{10}N_7$ (β).

Glänzende, derbe Blättchen von gelber Farbe. Schmelzpunkt 117°. Die Verbindung zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die vorige.

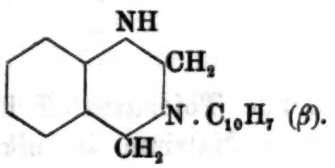
0,1842 Grm. Substanz gaben 0,5537 Grm. u. 0,0971 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C	81,81	82,11 %
H	5,68	5,96 „.

Condensation mit Formaldehyd.

Giebt man zur kalt concentrirten Lösung der Base Formaldehyd in 40procent. wässriger Lösung, so scheidet sich nach einiger Zeit das Condensationsprodukt in röthlich gefärbten, glänzenden Blättchen aus, die nach einmaligem Umstrystalli-

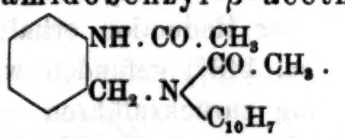
siren aus Alkohol vollkommen rein sind und unscharf bei 155°—158° schmelzen. Sie sind leicht löslich in heissem absolutem Alkohol und Chloroform, schwer in Eisessig und Benzol. Dieses Condensationsprodukt bildet eine Ausnahme gegenüber den bisher untersuchten; es lässt sich durch verdünnte Mineralsäuren nicht spalten und wird bei der Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung nicht verändert. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Verbindung β-Naphtyltetrahydrochinazolin ist und ihr folgende Constitution zukommt:



0,1554 Grm. Substanz gaben 0,4742 Grm. CO_2 u. 0,0875 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	83,08	83,22 %
H	6,15	6,25 „.

Acetyl-o-amidobenzyl-β-acetnaphtalid,

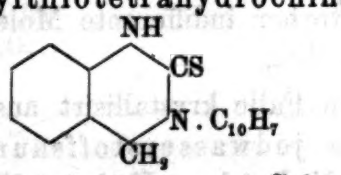


Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man die Amidobase ca. 6 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid; wird die Flüssigkeit alsdann in Sodalösung gegossen, so fällt ein zunächst öliges Produkt aus, das aber nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schliesslich in wasserhellen, derben Krystallen erhalten wurde; dieselben lösen sich schwer in Aether, Benzol und Eisessig, fast gar nicht in niedrig siedendem Ligroïn. Schmelzp. 116°.

0,1572 Grm. Substanz gaben 11,6 Ccm. N bei 742 Mm. B u. 16°.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,43	8,39 %.

β-Naphtylthiotetrahydrochinazolin,



aus o-Amidobenzyl-β-naphtylamin und Schwefelkohlenstoff.

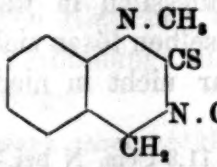
Derbe, wasserhelle Blätter von diamantähnlichem Glanz. Schmelzp. 280°. Der Körper wird nur von Eisessig und Amylalkohol in grösseren Quantitäten aufgenommen.

1. 0,1780 Grm. Substanz gaben 0,4838 Grm. CO_2 u. 0,0798 Grm. H_2O.
2. 0,2161 Grm. Substanz gaben 18,8 Ccm. N bei 734 Mm. B u. 16°.
3. 0,1762 Grm. Substanz gaben 0,1453 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	74,48	74,13 %	—	—
H	4,82	4,98 „	—	—
N	9,65	—	9,83 %	—
S	11,03	—	—	11,29 %.

Auch der vorliegende Thioharnstoff lässt sich nur sehr schwer mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung reduciren und zwar scheint er noch schwerer angegriffen zu werden wie die betreffende α-Verbindung. Das Reductionsprodukt ist seinem Aussehen und Verhalten nach wahrscheinlich identisch mit dem aus Formaldehyd und o-Amidobenzyl-β-naphtylamin gewonnenen Tetrahydrochinazolin. Dass der Schmelzpunkt des bei der Reduction erhaltenen Körpers niedriger (unscharf bei ca. 140°) gefunden wurde, dürfte wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein, zumal bei der zur Verfügung stehenden geringen Menge ein wiederholtes Umkrystallisiren nicht möglich war.

1-Methyl-2-β-naphtylthiotetrahydrochinazolin,



Die Methylirung des oben beschriebenen Thiochinazolins fand unter denselben Bedingungen wie bei der α-Verbindung statt. Auch hier zeigte sich, dass durch den Eintritt der Methylgruppe das vorher indifferente Molekül basischen Charakter angenommen hat.

Auch in diesem Falle krystallisirt aus der methylalkoholischen Lösung das jodwasserstoffsaure Salz der neuen Verbindung aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol

stellt das Salz weisse, sternförmig gruppirte Nadeln dar; dieselben erweichen bei 244° unter Braunfärbung und schmelzen bei 249°.

0,2741 Grm. Salz gaben 0,1509 Grm. AgJ.

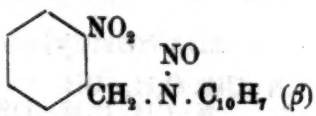
	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2SJ$:	Gefunden:
J	29,39	29,75 %.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Jodhydrats mit ganz verdünntem wässrigem Ammoniak, so scheidet sich die neue Base gleich krystallinisch ab. Das Produkt löst sich in Eisessig und Methylalkohol ziemlich leicht, weit schwerer in Alkohol, Aether, Benzol, es ist unlöslich in Ligroïn. Aus Alkohol wurden farblose, kleine, derbe Krystalle gewonnen, die unscharf gegen 140° schmolzen.

0,1941 Grm. Substanz lieferten 0,0957 Grm. H_2O u. 0,5352 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2S$:	Gefunden:
C	75,00	75,19 %
H	5,26	5,48 „.

o-Nitrobenzyl-β-naphtylnitrosamin,



aus o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin bei der Einwirkung von salpetriger Säure als ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse erhalten. Zur Reindarstellung aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Nitrosamin dunkelgelbe, derbe Krystallblättchen, die bei 102° schmelzen; sie sind leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Aether und sehr schwer in Ligroïn.

1. 0,2151 Grm. Substanz gaben 0,5231 Grm. CO_2 u. 0,0833 Grm. H_2O.
2. 0,1807 Grm. Substanz gaben 21,7 Ccm. N bei 737 Mm. B u. 15°.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	66,44	66,32 %	—
H	4,23	4,30 „	—
N	13,66	—	13,63 %.

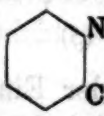
o-Amidobenzyl-β-naphtylhydrazin,

Bei der Reduction des o-Nitrobenzylnaphtylnitrosamins behufs Darstellung des vorstehenden Hydrazins ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Die mit Alkali übersättigte Reductionsflüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten hinterliess dieser neben einer zähen dunklen Schmiere braune Krystalle, die zur völligen Reinigung aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt wurden. Man erhielt auf diese Weise zu Warzen vereinigte, feine Nädelchen, die bei 76° schmelzen. Die Base löst sich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und Aether. Die Ausbeute ist gering.

1. 0,1625 Grm. Substanz gaben 0,4624 Grm. CO_2 u. 0,0956 Grm. H_2O.
2. 0,1863 Grm. Substanz gaben 26,8 Ccm. N bei 726 Mm. B u. 14°.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	77,56	77,60 %	—
H	6,46	6,53 „	—
N	15,96	—	16,24 %.

Condensation mit Salicylaldehyd,



Die bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf o-Amidobenzylnaphtylhydrazin entstehende Benzylidenverbindung stellt nach mehrmaligem Umkrystalliren aus Alkohol glänzende, feine, verfilzte Nadeln von intensiv gelber Farbe dar; dieselben lösen sich leicht in Benzol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Ligroïn. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°.

0,1697 Grm. Substanz gaben 0,4883 Grm. CO_2 u. 0,0863 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{31}H_{25}N_3O_2$:	Gefunden:
C	78,98	78,47 %
H	5,30	5,64 „.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom;

von

W. Vaubel.

IV.

Vorliegende Arbeit soll den vorläufigen Abschluss der Untersuchungen bilden, die ich über das Verhalten von Benzolderivaten gegen nascirendes Brom[1]) unternommen habe. Obgleich das bearbeitete Material nicht vollständig ist, will ich Weiteres über diesen Gegenstand gesondert behandeln, da die wichtigsten Punkte schon durch meine bisherigen Versuche eine genügende Klarstellung gefunden haben.

Als Erstes der heutigen Besprechung soll die Abspaltung der Carboxyl- und der Sulfogruppe und der Ersatz derselben durch Brom behandelt werden. Bekanntlich geben Sulfanilsäure und Salicylsäure bei Behandlung mit Brom leicht Tribromanilin, bezw. Tribromphenol. Doch habe ich schon früher ausgeführt, und ist auch von anderer Seite bereits darauf hingewiesen worden, dass unter gewissen Umständen leicht Dibromsulfanilsäure erhalten werden kann, ebenso verhält sich die Salicylsäure. Bei eingehender Untersuchung dieser Verhältnisse habe ich die zum Theil schon bekanntere Thatsache bestätigen können, dass die Carboxyl- und Sulfogruppen nur dann durch Brom ersetzt werden, wenn sie sich in o- und p-Stellung befinden, dagegen nicht in m-Stellung, wie es das Verhalten folgender Säuren zeigt.

o-Amidobenzolsulfosäure[2]) giebt zuerst ein Dibromid, bei weiterem Zusatz von Brom entsteht Tribromanilin.

m-Amidobenzolsulfosäure[3]) nimmt 3 Atome Brom auf. Nach meinen Untersuchungen erfolgt die Aufnahme sehr rasch mit nascirendem Brom, jedoch ist die Endreaction nicht scharf erkennbar; eine Abspaltung der Sulfogruppe findet selbst beim Erwärmen nicht statt.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **48**, 75, 315; **49**, 540; **50**, 347, 367.

[2]) H. Limpricht, Ann. Chem. **181**, 198.

[3]) A. Bernthsen, das. **177**, 86.

Sulfanilsäure[1]) giebt beim Behandeln mit Brom ein Dibromid, unter Umständen auch Tribromanilin. Ebenso verhält sich die Salicylsäure.[2]) Diese Resultate wurden noch durch Untersuchung von p- und m-Oxybenzoësäure bestätigt.

Der Ersatz der Carboxyl- und Sulfogruppen wird auch nicht durch das Vorhandensein anderer Substituenten, wie der Nitro- und Methylgruppe, verhindert.

So giebt die Nitrosalicylsäure, (COOH, OH, NO_2 1.2.5), ein Monobromid von der Zusammensetzung COOH, OH, Br, NO_2 1. 2. 3. 5 vom Schmelzp. 222°, wie auch schon Lellmann und Grothmann[3]) gefunden haben. Beim Erwärmen entsteht jedoch bei weiterer Einwirkung von Brom unter Abspaltung von CO_2 ein Dibromid (OH, Br, NO_2, Br 1. 2. 4. 6) vom Schmelzp. 141°.

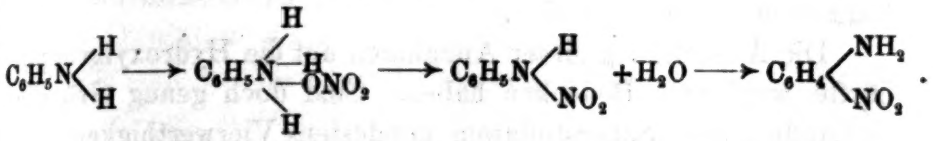
In entsprechender Weise verhalten sich auch die verschiedenen Toluidinsulfosäuren.

Von Interesse ist noch die schon früher flüchtig erwähnte Beobachtung, dass beim Vorhandensein grösserer Mengen ungelöster Säure, wie z. B. bei der Amidoazobenzolsulfosäure, keine Bromaufnahme stattfindet. Ein gleiches Verhalten fand ich bei der Naphtionsäure, so dass man bei Benutzung der von mir vorgeschlagenen Methode zur Gehaltsbestimmung der Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren[4]) leicht fehlerhafte Resultate erhält, falls man nicht durch Verwendung grösserer Mengen des Lösungsmittels der Ausscheidung vorbeugt. Diese Unfähigkeit zur Bromaufnahme lässt sich nur durch die von Nietzki und Benckiser[5]) gemachte Annahme erklären, dass hierbei eine Bindung der Amido- und Sulfogruppe stattfindet, so dass die erstere die Substitution von Brom nicht zu bewirken vermag, bei den von den oben erwähnten Forschern gemachten und sich auch auf Sulfanilsäure erstreckenden Beobachtungen alle derartigen Amidosäuren in freiem Zustande nicht acetylirt werden können.

---

[1]) Schmitt, Ann. Chem. 120, 138 u. Heinichen, das. 253, 267.
[2]) E. Lellmann u. F. Grothmann, Ber. 17, 2728.
[3]) E. Lellmann u. F. Grothmann, das. S. 2724.
[4]) Vergl. Chem. Ztg. 1893, 1265.
[5]) Nietzki u. Benckiser, Ber. 17, 107.

Hier dürfte auch eine Besprechung Platz haben, wie überhaupt der Vorgang der Bromsubstitution zu denken sein würde. Vor kurzer Zeit hat E. Bamberger[1]) durch Darstellung der betreffenden Zwischenverbindung nachgewiesen, dass die Nitrirung aromatischer Basen in der Weise stattfindet, dass sich erst das Nitrat bildet, darauf z. B. beim Anilin unter Wasserabspaltung das Phenylnitramin, welches letztere sich alsdann in die Nitroverbindung umlagert. Die Substitution geht somit in folgenden Phasen vor sich:



Die Berechtigung einer Verallgemeinerung dieses Vorgangs auf ähnliche Substitutionen dürfte wohl kaum bestritten werden. Wir können also annehmen, dass die Bromirung der Amidobenzolderivate in der Weise stattfindet, dass zuerst ein Zwischenprodukt entsteht und zwar für Anilin von der Formel $C_6H_5N\langle^{H}_{Br}$ oder $C_6H_5N\langle\!\langle^{H_2}_{Br_2}$. Für die Bildung eines derartigen Körpers spricht der Umstand, dass die Ausscheidung der Mono-, bezw. Di- oder Tribromderivate gewöhnlich erst nach längerem Eintragen von Brom erfolgt, während bei directer Bildung der im Kern substituirten Verbindungen ein sofort erscheinender Niederschlag zu erwarten wäre. Auch zeigt sich oft trotz nicht mehr nachweisbaren Broms eine längere Zeit andauernde Gelbfärbung der Lösung, die vielleicht der Zwischenverbindung zugeschrieben werden darf.

Die Annahme einer Zwischenverbindung $C_6H_5N^{H}_{Br}$ kann auch für die Monoalkylaniline Anspruch auf Geltung machen; dagegen liegt die Sache anders bei den Dialkylanilinen, bei welchen nur die Bildung von $C_6H_5N\langle\!\langle^{(CH_3)_2}_{Br_2}$ in Betracht kommen würde.

Bereits in dem vorhergehenden Theile dieser Arbeit suchte ich die bei der Bromirung des Phenylhydrazins stattfindenden

[1]) E. Bamberger, Ber. 28, 399.

Vorgänge durch Annahme einer Zwischenverbindung zu erklären. Das an der betreffenden Stelle Gesagte stimmt auch mit den heute entwickelten Ansichten vollständig überein. Ich erlaube mir nochmals darauf hinzuweisen, dass die von mir gegebene Benzolconfiguration allen diesen Thatsachen auf's Beste Rechnung trägt. Durch eine einfache Drehung[1]) der Amidogruppe bringt sie die in der Zwischenform angelagerten Substituenten in die für den Eintritt in den Kern günstige Lage. Dies kann sich so oft wiederholen, bis die Ortho- und Parastellungen besetzt sind.

Die Ausdehnung dieser Annahmen auf die Hydroxylgruppe dürfte wohl kein Bedenken haben. Sind doch genug Gründe vorhanden, dem Sauerstoffatom mindestens Vierwerthigkeit zuzuerkennen.

Im weiteren Verfolg meiner Arbeit kamen auch solche Amine zur Untersuchung, bei denen der Wasserstoff der Amidogruppe durch einen Aldehydrest ersetzt ist, so das Benzylidenanilid, $C_6H_5 . N : CHC_6H_5$, und das Chloralanilid, $(C_6H_5NH)_2 : CH . CCl_3$. Der leichten Zersetzlichkeit dieser Körper entsprechend, wurde nur Tribromanilin erhalten.

Die folgenden Angaben sind zum Theil von anderen Forschern, deren Arbeitsweise nicht allzusehr von der meinigen abwich, gemacht worden, und sollen zur Ergänzung meiner Untersuchungen dienen.

p-Diphenol nimmt 4 Atome Brom auf und zwar zuerst rasch, später viel langsamer. Das Bromid zeigte nicht ganz den von Nagati[2]) angegebenen Schmelzpunkt, jedoch dürfte kein Zweifel an der Identität der beiden Bromide gestattet sein.

Anisol nimmt, wie ich schon früher erwähnte, 1 Atom Brom auf, o-Nitranisol und Anissäure dagegen nicht oder kaum.

Hydrochinondimethyläther[3]) giebt beim Bromiren Dibromhydrochinonäther, dagegen liefert Hydrochinonmonomethyläther[4]) ebenfalls ein Dibromid und schliesslich bei fortgesetzter Einwirkung von Bromwasser Dibromchinon.

---

[1]) Vergl. die Zeichnungen, dies. Journ. [2] 48, 317 u. ff.

[2]) Nagati, Ber. 13, 227.

[3]) Habermann, Ber. 11, 1036.

[4]) Bendikt, Monatsh. f. Chem. 1, 388.

m-Amidophenol nimmt drei Atome Brom auf, die Endreaction ist gut erkennbar, das Bromid scheidet sich zum Theil in feinen Nadeln aus der wässrigen Lösung ab und schmilzt bei 106°, nach M. Ikuta[1]), aus Ligroïnlösung umkrystallisirt, bei 121°, wie das m-Amidophenol selbst.

Monoäthylorthotoluidin nimmt glatt 2 Atome Brom auf, die Endreaction ist gut erkennbar.

p-Amidodimethylanilin substituirt kein Brom, vielmehr findet, wie beim p-Phenylendiamin, Oxydation statt.

p-Phenetidin nimmt ebenfalls kein Brom auf; auch hier findet Oxydation statt, die sich in zuerst auftretender Blaufärbung mit nachherigem Uebergang in Violett zeigt, worauf eine braune Ausscheidung erfolgt. Dagegen substituirt das Phenacetin merkwürdiger Weise 1 Atom Brom. Wahrscheinlich entsteht ein Körper von folgender Constitution $C_6H_4\begin{matrix}(1)\,OC_2H_5\\(2)\,Br\\(4)\,NH.C_2H_3O\end{matrix}$. Zu seiner Darstellung löst man Phenacetin in Eisessig, versetzt mit Salzsäure und etwas Wasser und titrirt mit Bromlauge bis zur bleibenden Bromreaction. Nach Verbrauch von ungefähr der Hälfte der zu verwendenden Menge Bromlauge beginnt die Ausscheidung des neuen Körpers, welcher, falls das Phenacetin frei von Phenetidin war, die Bromlauge keine unterbromige Säure enthielt, und die Bromirung rasch unter Ausschluss des Sonnenlichts erfolgte, direct rein weiss erhalten wird. Anderenfalls zeigt es eine röthliche Farbe, die schwierig zu beseitigen ist. Das Monobromphenacetin, dessen Darstellung übrigens von der Fabrik vorm. Hofmann und Schötensack zum Patent angemeldet wurde, schmilzt bei 106°, ist fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, leichter löslich in Alkohol und Eisessig. Aus ersterem krystallisirt es in grösseren, häufig zu Durchkreuzungszwillingen vereinigten Krystallen, aus letzterem in zu Drusen vereinigten Nadeln.

Das aus dem Bromphenacetin erhaltene, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige und wahrscheinlich mit dem von Staedel[2])

---

[1]) M. Ikuta, Ber. 15, 39.

[2]) A. Staedel, Ann. 217, 73.

auf anderem Wege dargestellten identische Monobrom-p-phenetidin nimmt dagegen kein Brom mehr auf, sondern wird oxydirt.

Nach Versuchen von R. Möhlau und P. Oehmichen[1]) wirkt Brom auch auf eine zum Sieden erhitzte Lösung von o-Amidophenetol unter Bildung eines bei 52,5° schmelzenden Dibromids, sowohl, wenn man 1 Mol. als auch wenn man 2 Mol. Brom auf $^1/_2$ Mol. Phenetol rechnet. Durch Einwirkung von mehr Brom bildet sich auch ein Dibromid.

Wie C. Böhmer[2]) gefunden hat, fällt Bromwasser aus der Lösung irgend eines p-Diazophenolsalzes einen gelben Niederschlag von p-Diazobromphenol, ebenso entsteht eine Dibromverbindung, wenn auch nicht ausschliesslich, aus dem o-Diazophenol.

Phtalimid, $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, sowie Saccharin, $C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$, nehmen kein Brom auf, ebenso verhält sich Nitrosodimethylanilin.

Aus den in den vorliegenden, sowie in den früher veröffentlichten Arbeiten mitgetheilten Versuchsergebnissen lässt sich nun Folgendes über das Verhalten der Benzolderivate gegen nascirendes Brom herleiten:

Vor allen in den Benzolkern eintretenden Substituenten besitzen die direct am Kern vorhandenen primären oder alkylirten, bezw. acetylirten Amido- und Hydroxylderivate die Eigenschaft, Brom mit grosser Leichtigkeit an Stelle von Wasserstoff zu setzen. Das Brom nimmt dabei immer die o- und p-Stellung zu der NH_2- und OH-Gruppe ein, wie dies bereits früher bekannt und von C. Langer[3]) in ausgedehnterem Maasse für die Amidogruppe bestätigt wurde. Keiner der gewöhnlichen Substituenten, wie CH_3, NO_2, Halogen, SO_3H, COOH, N:NR, N:NCl, verhindert den Eintritt des Broms, falls dieselben sich ebenfalls in o- und p-Stellung zum NH_2 oder OH befinden. Ausgenommen sind die Hydroxyl- und

[1]) R. Möhlau u. P. Oehmichen, dies. Journ. [2] 24, 276.
[2]) C. Böhmer, das. S. 449.
[3]) C. Langer, Ber. 15, 1068 u. 1728.

Amidogruppe selbst: dieselben verhindern, sobald sie in o- und p-Stellung zu einander stehen, die Bromaufnahme. Alsdann findet durch die Einwirkung des Broms Oxydation statt.

Die Carboxyl- und Sulfogruppen sind, falls sie sich in o- und p-Stellung zur Amido- oder Hydroxylgruppe befinden, durch Brom ersetzbar; diese Fähigkeit verlieren sie auch nicht, wenn sich andere Substituenten, wie CH_3, NO_2 in m-Stellung zu ihnen befinden. In der m-Stellung zur NH_2- oder OH-Gruppe vorhandene SO_3H- und COOH-Gruppen werden nicht durch Brom verdrängt.

Die alkylirten oder acetylirten OH- und NH_2-Gruppen üben auf das Brom einen geringeren orientirenden Einfluss aus. Dies zeigt sich noch nicht bei der monoalkylirten Amidogruppe, wohl aber bei der dialkylirten. Letztere bewirkt den Eintritt von nur 2 Atomen Brom wahrscheinlich in die p- und o-Stellung, während das alkylirte OH nur noch ein Brom in die p-Stellung aufnimmt. Ebenso verhält sich die acetylirte Amidogruppe, welche nur bei Besetzung der p-Stellung in Ortho substituirt, anderen Falls ein p-Derivat liefert.

Entsprechend der geringeren Wirkung der acetylirten Amidogruppe auf die Substitution in o- und p-Stellung ist auch die das Eintreten des Broms in die m-Stellung verhindernde Eigenschaft nicht mehr in vollem Maasse vorhanden. Ich erinnere an die Beispiele des p-Phenetidins, welches kein Brom aufnimmt, und des Phenacetins, welches ein Monobromderivat bildet. Dagegen ist eine dialkylirte Amidogruppe noch im Stande, den Eintritt des Broms in m-Stellung zu verhindern, wie das Verhalten des Dimethylparaphenylendiamins zeigt.

Ueber die Wirkung von Silberoxyd auf Brommenthylamin. Die Bildung von Menthylhydrazin $C_{10}H_{19}NHNH_2$;

von

Nic. Kijner.

In der Hoffnung, die Nitrosoverbindung $C_{10}H_{19}NO$ nach folgender Gleichung: $C_{10}H_{19}NBr_2 + Ag_2O = C_{10}H_{19}NO + 2AgBr$ zu erhalten, wurde die nachstehende Untersuchung angestellt. Jedoch zeigten die Produkte der Reaction ein ganz unerwartetes Resultat und wiesen auf die Bildung des Menthylhydrazons von Menthon $C_{10}H_{19}N{-}N{=}C_{10}H_{18}$.

Das frisch niedergeschlagene Silberoxyd wird feucht unter Abkühlung zu dem gut durchgewaschenem Brommenthylamin gesetzt. Darauf wird die Mischung auf einem Wasserbade auf 50°—60° erwärmt, wobei die Reaction vollständig zum Abschlusse gelangt. Aus der erhaltenen festen Masse scheidet man das Reactionsprodukt mittelst Aether aus. Nach Verdunsten des Aethers verbleibt eine krystallinische Substanz, welche nach einer Krystallisation aus heissem Alkohol in völlig reinem Zustande erhältlich ist. Aus Alkohol krystallisirt sie in Form von langen Nadeln, welche grünlich-gelb gefärbt erscheinen. Schmelzp. 92°—93°. Die Ausbeute ist eine fast theoretische, aus 18 Grm. des Ausgangsproduktes erhielt ich 17 Grm. der rohen krystallinischen Substanz.

Dieses Produkt ist das Menthylhydrazon des Menthons, worauf sowohl die Analyse, als auch dessen Reactionen hinweisen.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}N_2C_{10}H_{18}$	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	78,43	78,27	78,28	78,22 %	—
H	12,42	12,11	12,58	12,18 „	—
N	9,15	—	—	—	9,4 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult ergab M = 282, nach der Formel $C_{10}H_{19}N_2C_{10}H_{18}$ berechnet sich M = 306.

Das Hydrazon dreht die Polarisationsebene in den Lösungen stark nach links.

2,128 Grm. Substanz, in 100 Grm. Benzol gelöst, gaben $d^{19}/_0 = 0{,}8806$; $\alpha = -6{,}87°$, $[\alpha]_D = -366{,}5°$.

Die Bildung des Hydrazons geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2C_{10}H_{19}NHBr + Ag_2O = C_{10}H_{19}N_2C_{10}H_{18} + 2AgBr + H_2O.$$

Beim Sieden mit schwacher Salzsäure zerfällt das Hydrazon in Menthon und das salzsaure Salz des Menthylhydrazins. Aus 4 Grm. Substanz wurden 2 Grm. Menthon und 3 Grm. salzsaures Salz erhalten. Die Analyse des trocknen Salzes ergab folgende Resultate.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}N_2H_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	58,11	57,72 %	—	—
H	11,14	10,85 „	—	—
N	13,56	—	14,03 %	—
Cl	17,19	—	—	16,68 %.

Das salzsaures Salz ist im Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, dreht nach links, $\alpha_D = -46{,}05^0$.

Das aus dem Salze ausgeschiedene Menthylhydrazon ist eine Flüssigkeit, welche zwischen 235° und 240° siedet, sich leicht an der Luft unter Abscheidung von Stickstoff oxydirt und mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel giebt. Bei der Zersetzung des Menthylhydrazons mittelst Salzsäure unter Luftzutritt wird in Folge der Oxydation des Menthylhydrazins ausser Menthon, auch Menthan $C_{10}H_{20}$ erhalten, welches zwischen 165° und 169° siedet; dessen Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
C	85,71	85,48 %
H	14,29	14,23 „.

Die Bildung des Menthans aus Menthylhydrazin ist folglich der Bildung des Benzols bei der Oxydation von Phenylhydrazin analog.

Auf dieselbe Weise wird auch das von mir aus Nitrosomenthylamin erhaltene Aethylmenthylhydrazon $C_{10}H_{19}N\langle^{C_2H_5}_{NH_2}$ oxydirt. Nach der Oxydation dieses Hydrazins mittelst rothen Blutlaugensalzes in Wasserlösung erhält man eine mit Wasserdampf flüchtige Substanz, welche bei 165°—169° siedet und sich als Menthan, $C_{10}H_{20}$, erweist.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
C	85,71	85,37 %
H	14,29	14,30 „ .

Die entsprechenden Reactionen werden von mir zunächst auch in der Fettreihe untersucht.

Laboratorium für organische Chemie an der Universität Moskau, 4. Sept. 1895.

Ueber die Wirkung von Hydroxylamin auf das l-Dibrommenthylamin;

von

Nic. Kijner.

Die unlängst erschienene Arbeit von Bamberger und Renauld: „Eine neue Bildungsweise des Diazomethans“[1]), wo letzteres in Folge der Wirkung von Hydroxylamin auf Dichlormethylamin erhalten wurde, veranlasst mich zu folgender Veröffentlichung.

Am 16. Mai 1894 habe ich in der chemischen Sitzung der Gesellschaft von Freunden der Naturwissenschaften eine Mittheilung[2]) über die Wirkung der Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf das linksdrehende Dibrommenthylamin, $C_{10}H_{19}NBr_2$, gemacht. Als Resultat dieser Reaction erscheint die Bildung des Brommenthyls $C_{10}H_{19}Br$. Bei derselben Gelegenheit habe ich auch die Voraussetzung ausgesprochen[3]), dass der Bildung des Brommenthyls die einer Diazoverbindung vorausgeht, welche durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Brommenthyl zersetzt wird. Auf Grund der von Bamberger und Renauld erhaltenen Resultate kann man jetzt diese Voraussetzung als thatsächlich bewiesen ansehen, obwohl die analoge Reaction an einem anderen Vertreter der Amine erforscht wurde.

---

[1]) Ber. 28, 1682.

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 26, Abth. II. S. 132 (1894).

[3]) A. a. O. 133.

Ich halte es für zweckmässig, die von mir vor ca. 2 Jahren erforschte Reaction ausführlicher zu beschreiben. 20 Grm. des l-Menthylamins wurden mittelst Brom bei Vorhandensein von Kalihydrat in Dibromamin verwandelt. Die Aetherlösung des Bromamins wurde tropfenweise zu 20 Grm. Wasserlösung von Hydroxylamin unter fortwährender Abkühlung mit Eiswasser zugesetzt, was eine Absonderung von Gasen zur Folge hatte; in diesen wurde das Vorhandensein von N_2O constatirt. Bei der Reaction bildet sich ein beträchtliches Quantum von Bromwasserstoff-Menthylamin, welches im Wasser schwer löslich ist. Nach Entfernung des Aethers destillirt man die Wasserlösung mittelst Wasserdampf, wobei ein schweres, im Wasser untersinkendes Bromid übergeht. Von diesem wurden 6 Grm., von dem regenerirten Menthylamin 10 Grm. erhalten. Unter dem Drucke von 38 Mm. siedet das Bromid bei 128° bis 130°, sein spec. Gew. ist $d^{20}/_0 = 1{,}1505$, das spec. Gew. des Brommenthyls aus Menthol ist nach Kondakow[1]) gleich 1,158 bei 23°; $[\alpha]_D = -34{,}18°$; die Analyse lässt auf Brommenthyl schliessen. Folglich geht die Reaction nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{19}NBr_2 + NH_2OH = C_{10}H_{19}Br + N_2 + H_2O + HBr$$

vor sich. Ein wenig beträchtliches Quantum Menthen $C_{10}H_{18}$ ist ebenfalls dabei zu erhalten:

$$C_{10}H_{19}N : NOH = H_2O + C_{10}H_{18} + N_2.$$

Die Untersuchung anderer Reactionen des l-Menthylamins erlaubten mir nicht, die oben erwähnte Reaction eingehender zu erforschen und dieselbe für die Amine der Fettreihe anzuwenden.

Ich hoffe, dass meine rechtzeitige Veröffentlichung dieser interessanten Reaction mir das Recht auf die Fortsetzung dieser Untersuchung sichern wird.

Laboratorium für organische Chemie an der Universität Moskau, 4. Sept. 1895.

---

[1]) Ber. 28, 1620.

Zur Kenntniss der Diamidobenzoësäuren II;

von

C. Haeussermann und H. Teichmann.

Im Anschluss an eine frühere Mittheilung[1]) berichten wir heute, dass wir auch den Aethylester der 2,5-Dinitrobenzoësäure[2]) in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen und das Reductionsprodukt in der bereits beschriebenen Weise isolirt haben.

Nach dem Verdunsten der ätherischen, schwach gelb gefärbten Lösung des aus dem Sulfat abgeschiedenen Esters hinterbleibt ein gelblich-rothes Oel, welches nach mehrtägigem Stehen erstarrt und sich dann aus 50procent. Alkohol als krystallinischer, in den Krystallformen aber nicht ausgebildeter braunroth gefärbter Körper abscheidet.

Bei der Stickstoffbestimmung der nicht im farblosen Zustand erhältlichen Substanz nach der Dumas'schen Methode fanden wir 16,19 % N, während die Formel $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5$ 15,55 % N verlangt.[3])

Der 2,5-Diamidobenzoësäureester bildet zerrieben ein gelbliches Pulver, welches bei 50,5°—51° schmilzt. Er löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und zeigt in verdünnter ätherischer Lösung eine sehr schwach grüne Fluorescenz. In Petrolbenzin löst er sich nur sehr schwer und scheidet sich hieraus, wie aus allen andern Lösungsmitteln zunächst in öliger Form ab.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 526.

[2]) Den 2,5-Dinitrobenzoësäureäthylester haben wir sowohl durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure, als auch aus dem in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Silbersalz mittelst Jodäthyl hergestellt. Derselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol theils glatte, theils weniger gut ausgebildete stänglige Krystalle, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen und bei 69,5°—70° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 11,78 % N (berechnet 11,66 %).

In Bezug auf die Esterificirung der 2,5-Dinitrobenzoësäure mittelst Aethyl-Alkohol und Salzsäure ist bemerkenswerth, dass nach dem von V. Meyer (Ber. 27, 510) angegebenen Verfahren nur ca. 25 % vom Gewicht der Säure an Ester erhalten werden, während Methylalkohol ca. 40 % an Methylester (Schmelzp. 94,5°) ergab.

Die 2,4-Dinitrobenzoësäure liefert unter denselben Bedingungen 12 % von bei 41° schmelzendem Aethylester und 30 % Methylester vom Schmelzp. 70°.

Die 3,4-Dinitrobenzoësäure giebt nach Fr. Grell (Dissertation, Tübingen 1895) gegen 80 % Methylester.

[3]) 0,2494 Grm. Substanz lieferten 34,7 Ccm. N, gemessen bei 11° und 742 Mm. B.

Das Chlorhydrat, $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5\,2HCl$ (gefunden: 28,5% Cl, berechnet: 28,06% Cl) stellt beinahe farblose, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche, luftbeständige Blättchen dar.

Die Zusammensetzung des aus der alkoholischen Lösung des Esters durch Zusatz von wenig mässig verdünnter Schwefelsäure ausfallenden Sulfats entspricht der Formel:

$$[C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5]_2H_2SO_4$$

(H_2SO_4 gefunden: 21,8%, berechnet: 21,4%). Dasselbe bildet feine, weisse Schüppchen, welche sich auch in heissem Wasser nicht leicht lösen und ohne eine Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden können.

Versetzt man die Lösung des Esters in sehr verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Oxydationsmitteln wie Mangansuperoxyd etc. und schüttelt man dann die Flüssigkeit mit Aether aus, so nimmt der letztere eine fuchsinrothe Färbung an. Aus dem nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden braunrothen Rückstand, welcher beim Erwärmen rasch verharzt, konnten keine definirbaren Produkte isolirt werden.

Stuttgart, October 1895.

Ueber die Einwirkung von Orthoameisenäther auf primäre aromatische Amine;

von

R. Walther.

Die Beobachtung, dass durch Einwirkung von o-Ameisenäther auf Anilin das Benzenyldiphenylamidin entsteht, wurde von Wichelhaus gemacht.[1]) Das angewendete Verfahren (Einschluss bei höherer Temperatur) ergab offenbar nur geringe Ausbeute und stark verunreinigtes Produkt. In Wirklichkeit reagirt aber o-Ameisenäther schon bei Wasserbadtemperatur glatt auf aromatische Amine, nur das o-Nitroanilin bildet erst bei 150°—160° das betreffende Amidiu. Meine Beobachtungen stehen im Einklang mit der jüngsten Publication Claisen's, namentlich auch hinsichtlich der leichten Bildung der Amidine aus den Aminchlorhydraten und der Entstehung von Formazylwasserstoff aus Phenylhydrazin und

[1]) Wichelhaus, Ber. 2, 115.

o-Ameisenäther.[1]) Meine Versuche wurden im vergangenen Sommersemester durchgeführt, und es besteht die Absicht noch einige weitere, bisher nicht beschriebene, Methenylamidine, eventuell auch solche mit gemischten Aminresten, zu gewinnen, die Einwirkung von Phenylhydrazin auf diese Verbindungen und die Reactionsfähigkeit anderer Orthosäureäther zu studiren.

Methenyldiphenylamidin. Silberglänzende Blättchen oder Prismen vom Schmelzp. 138°—139°.

Methenyldi-o-nitrophenylamidin. Goldglänzende prächtige Nadeln. Schmelzp. 124°—125°.

Methenyldi-m-nitrophenylamidin. Verfilzte, weiche Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 198°—199°.

Methenyldi-p-nitrophenylamidin. Goldglänzende Blättchen vom Schmelzp. 236°—237°.

Methenyldi-o-tolylamidin. Glänzende, weisse Blättchen oder durchsichtige, derbe Krystalle vom Schmelzp. 149°

Methenyldi-p-tolylamidin. Weisse Blättchen oder durchsichtige grosse Prismen. Schmelzp. 141°. Das essigsaure Salz bildet schöne, weisse Nadeln.

Formazylwasserstoff. Entsteht neben Formylphenylhydrazin durch Einwirkung von o-Ameisenäther auf freies Phenylhydrazin. Violette Krystalle vom Schmelzp. 117°. Wurde auch aus Ligroïn mit einem Gehalt an Krystallligroïn als hochrothe Krystallmasse vom Schmelzp. 114° erhalten.

Methenyldi-m-bromphenylamidin. Silberglänzende Blättchen oder kräftige Prismen vom Schmelzp. 135°.

Methenyldi-tribromphenylamidin. Weisse, lange Nadeln vom Schmelzp. 78°.

Die Verbindung aus Amido-Azobenzol bildet lange Prismen oder feine Nädelchen von braunrother Farbe vom Schmelzp. 191°—193°, die mit Pikraminsäure stellt ein moosgrünes Pulver vom Schmelzp. 183°—184° dar, das wegen seiner absoluten Unlöslichkeit nicht zu reinigen war; die Benzidinverbindung bildet eine sandige Krystallmasse von hohem Schmelzpunkt.

---

[1]) Claisen, Ann. Chem. 287, 366. Aus einer gütigen Privatmittheilung von Hrn. Prof. L. Claisen entnehme ich, dass derselbe nicht beabsichtigt, die Reactionsfähigkeit des o-Ameisenäthers zur Bildung von Amidinen über einen gewissen Rahmen hinaus weiter zu verwerthen. Ich bin ihm für diese Mittheilung zu bestem Danke verpflichtet, ebenso für seinen liebenswürdigen Hinweis auf eine mögliche Synthese von Hydroglyoxalin aus Aethylendiamin und o-Ameisenäther.

Notiz über die Umwandlung der Nitrile in Amide durch Wasserstoffsuperoxyd;

von

J. Deinert.

Der Zweck der folgenden, nach Radziszewsky's Verfahren (Ber. 18, 355) angestellten Versuche war, zu prüfen, ob diese Methode der Umwandlung von Nitrilen in die zugehörigen Amide allgemein anwendbar sei und gute Ausbeuten ergebe; es zeigte sich, dass die Nitrile, je nach ihrer Constitution, sich verschiedenartig verhielten.

Die Versuche wurden mit Wasserstoffsuperoxyd von verschiedenem Gehalt: 1,8%, 2,5% und 8% ausgeführt; am besten eignete sich die 2,5procent. Lösung.

Von Nitrilen der Fettreihe wurde das Propionitril gewählt. Wegen seiner leichten Verseifbarkeit wurde, nach dem Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung bei Brutwärme, vor dem Abdampfen und während desselben mit Essigsäure angesäuert, so dass immer möglichste Neutralität gewahrt blieb. Aus dem Abdampf-Rückstand wurde das Amid durch Chloroform ausgezogen und umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug aus 4 Grm. angewandtem $C_2H_5.CN$ nur 0,6 Grm. Propionamid vom Schmelzp. 75°.

Von aromatischen Nitrilen wurde zunächst das Benzonitril der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd unterzogen. Der Versuch verlief äusserst glatt, und das Ergebniss mehrerer Versuche war, dass eine genaue Innehaltung einer mässigen Temperatur nicht erforderlich ist; vielmehr ergaben mehrere Ansätze von je 5 Grm. $C_6H_5.CN$ regelmässig, zumal bei langsamem Erkaltenlassen, eine Ausbeute an Benzamid, die zwischen 4,75 Grm. und 5,5 Grm. (statt 5,9 Grm.) schwankte. Ein Versuch, bei dem H_2O_2 durch Na_2O_2 ersetzt wurde, ergab ein gleiches Resultat.

Bei der Umwandlung von Benzylcyanid in Phenylacetamid zeigte sich bei Behandlung des Cyanids in wässriger Suspension mit Wasserstoffsuperoxyd ein wenig befriedigendes Resultat (2 Grm. $C_6H_5.CH_2.CN$ ergaben nur 0,6 Grm [statt 2,3 Grm.] $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$), welches sich jedoch in verdünnt alko-

holischer Lösung günstiger stellte, zumal bei Anwendung von Na_2O_2. Hierbei wurde in der Kälte gearbeitet und von Zeit zu Zeit mit Essigsäure so abgestumpft, dass die Lösung eben noch alkalisch blieb. 2,0 Grm. $C_6H_5.CH_2.CN$ ergaben 1,5 Grm. (statt 2,3 Grm.) $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$; der Rest war zu Phenylessigsäure verseift, was bei Anwendung von Natriumsuperoxyd weniger leicht vermeidbar ist.

Von den Isomeren des Benzylcyanids wurde mit dem p- und dem o-Tolunitril die Amidirung vorgenommen. Die Ausbeute an p-Toluamid war nicht schlecht: 2 Grm. des Nitrils, in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge 2,5procentigen H_2O_2 unter Beifügung einiger Tropfen Kalis unter häufigem Schütteln schwach erwärmt, lieferten 2,0 Grm. (statt 2,3 Grm.) Amid vom Schmelzp. 155°. Dagegen war aus der o-Verbindung selbst im Druckkolben kein o-Toluamid zu erzielen: eine bemerkenswerthe Verschiedenheit, die wohl nur auf einen hemmenden Einfluss des Methyls in Orthostellung zurückzuführen ist.

Ferner wurden das α-Naphtonitril und β-Naphtonitril der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd unterworfen. Auch hierbei waren die Resultate verschieden von einander, indem die β-Modification eine zwar geringe Ausbeute ergab: 2 Grm. β-$C_{10}H_7.CN$ lieferten 0,8 Grm. β-$C_{10}H_7.CO.NH_2$ (statt 1,12 Grm.) und 1,0 Grm. Nitril blieb unzersetzt zurück, während dagegen das α-Naphtonitril mit Wasserstoffsuperoxyd gar keine Umwandlung erlitt, und mit nascirendem H_2O_2 aus Na_2O_2 nur in äusserst geringem Maasse in Amid umgesetzt wurde, welches von dem unzersetzt gebliebenen Nitril durch Absaugen und Pressen auf dem Thonteller getrennt wurde.

Eine Anwendung der Radziszewsky'schen Methode auf die dimolekularen Nitrile, z. B. das Diacetonitril:

$$CH_3C(NH)CH_2CN,$$

erwies sich nicht als geeignet.

Die in einigen Fällen zu erzielenden Resultate verschlechtern sich noch bei Anwendung grösserer Quantitäten von Substanz, so dass eine allgemeine Verwerthbarkeit dieser Reaction als ausgeschlossen zu betrachten ist.

Dresden, organisches Laborat. der techn. Hochschule.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

X. Abhandlung.

35. Ueber Hydrazide substituirter Amidosäuren und das Hydrazid der Fumarsäure;

von

R. Radenhausen.[1])

Die Untersuchung über die Hydrazide substituirter Amidosäuren wurde in dem Gedanken unternommen, dass solche Hydrazide eigenthümliche Diazoverbindungen vom Typus $R.CONH.N_2.OH$ geben könnten. Eine solche Beobachtung glaubte Curtius am Hippurazid gemacht zu haben.[2]) Letzteres hat sich inzwischen als irrthümlich erwiesen.[3]) Auch die Hippursäure giebt das normale Azid $R.CO.N_3$.[3])

Wie die nachfolgenden Blätter zeigen, gelang es, von acidylsubstituirten Amidosäureestern ausgehend, nur das Hydrazid des Acetylglycocolls darzustellen. Phtalylglycinhydrazid und Succinylglycinhydrazid konnten nicht erhalten werden, da Hydrazinhydrat bei der Einwirkung auf Succinylglycinester und Phtalylglycinester den Amidoessigsäurerest stets verdrängt, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CN.CH_2CO_2C_2H_5\\ >O\\ CO\end{cases} + N_2H_4,\ H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\ \quad |\\ CO.NH\end{cases} + NH_2CH_2CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Phtalylglycinester — Phtalhydrazid — Glycinester.

Man darf daraus wohl mit Recht schliessen, dass dem Phtalyl- und Succinylglycin die unsymmetrischen Formeln zukommen. Denn Hippursäure-, wie Acetursäureester werden durch Hydrazinhydrat nicht gespalten, sondern in die normalen

[1]) Vergl. R. Radenhausen, Ueber Acidylamidosäurehydrazide, Dissert., Kiel 1893, Druck von C. Blunck Nachfolger.

[2]) Ber. 24, 3343.

[3]) Vergl. Hydrazide und Azide organischer Säuren, IX. Abhandlung. Dies. Journ. [2] 52, 243.

Hydrazide $R.CONHNH_2$ verwandelt, und in dem symmetrischen Succinimid $C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH$ kann nach den Untersuchungen von v. Rothenburg[1]) durch Hydrazinhydrat die Imidogruppe überhaupt nicht verdrängt werden.

Das Aceturazid $CH_3CO.NHCH_2CON_3$ erwies sich im Gegensatz zum Hippurazid so zersetzlich, dass es bisher nicht rein gewonnen werden konnte. Schon beim Trocknen zerfällt es unter Umlagerung in Stickstoff und sein Carbanil:

$$\underset{\text{Aceturazid}}{CH_3CONHCH_2CON_3} = N_2 + \underset{\text{Aceturcarbanil}}{CH_3CONHCH_2N:CO},$$

welches, wie dasjenige der Hippursäure[2]), ziemlich beständig ist. (XXXIIa.)[3])

Die Phenylamidoessigsäure ergab das normale Hydrazid und Azid. Letzteres nimmt bei der Diazotirung noch eine Nitrosogruppe auf, so dass ein Nitrosoazid von der Zusammensetzung $C_6H_5N(NO)CH_2CON_3$ entsteht.

Endlich wurde das Hydrazid der Fumarsäure erhalten, welches leicht in das normale höchst explosive Azid $C_2H_2\begin{cases}CON_3\\CON_3\end{cases}$ übergeführt werden kann (XLII), welches erst durch Kochen mit Wasser oder Alkohol, wie alle Säureazide, unter Umlagerung angegriffen wird.

Darstellung von substituirten Amidosäureestern.

Es handelte sich zunächst um die Untersuchung der Hydrazide von acidylsubstituirten Amidosäuren. Dazu bedarf es der Ester dieser Säuren, welche durch Einwirkung von Salzsäuregas und Alkohol aus den freien Säuren oft nicht erhältlich sind, weil dabei gleichzeitig das Säureradical der Verbindung wieder abgespalten wird.[4])

Ich habe daher Methoden ausgearbeitet, um von dem leicht zugänglichen salzsauren Glycinester $NH_2CH_2CO_2C_2H_5 . HCl$ ausgehend zu den Acidylamidoessigestern zu gelangen. Folgende Wege führten zum Ziele.

---

[1]) Ber. 27, 692.
[2]) Dies. Journ. [2] 52, 263.
[3]) Vergl. Abhandl. I. Dies. Journ. [2] 50, 275.
[4]) Dies. Journ. [2] 37, 156; Ber. 17, 1672.

Salzsaurer Glycinester und Säureanhydride wirken bei Gegenwart von trockner Soda unter Kochsalz-, Wasser-, Kohlensäureabspaltung und Bildung von acidylsubstituirten Amidosäureestern auf einander ein:

$$2NH_2CH_2CO_2C_2H_5 . HCl + \begin{matrix} RCO \\ RCO \end{matrix}\!\!>\!O + Na_2CO_3$$
$$= 2R . CO . NHCH_2CO_2C_2H_5 + 2NaCl + 2H_2O + CO_2.$$

Ebenso wie Säureanhydride wirken Säurechloride auf salzsauren Glycinester:

$$NH_2CH_2CO_2C_2H_5 . HCl + RCO . Cl + Na_2CO_3 =$$
$$R . CO . NHCH_2CO_2C_2H_5 + H_2O + 2NaCl + CO_2.$$

Obgleich dieses zweifellos der typische Verlauf der Reaction ist, ist es doch schwer, sich ein sicheres Bild von dem eigentlichen Mechanismus derselben zu machen. Das geht schon daraus hervor, dass Säureanhydrid und salzsaurer Glycinester auch ohne Zusatz von Soda in demselben Sinne reagiren:

$$2NH_2CH_2CO_2C_2H_5 . HCl + \begin{matrix} R . CO \\ R . CO \end{matrix}\!\!>\!O$$
$$= 2RCO . NHCH_2CO_2C_2H_5 + H_2O + 2HCl.$$

In diesem Falle entweicht Salzsäuregas, ferner entstehen Spuren an Säurechlorid, wie man durch den Geruch stets deutlich wahrnehmen kann. Die Ausbeuten an acidylirtem Glycinester sind hier aber sehr gering, es entstehen zahlreiche Nebenprodukte.

Man verfährt daher am besten in der Weise, dass man äquimolekulare Mengen von salzsaurem Glycinester und Säureanhydrid mit soviel trockner Soda innig vermischt, als nöthig ist, um alle Salzsäure zu binden und dann ganz gelinde erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Auf diese Weise wurden beträchtliche, bis zu 60% betragende, wenn auch keine quantitativen Ausbeuten erhalten. Es entstehen nebenher noch andere organische Verbindungen, aus welchen aber keine einheitlichen Produkte weiter isolirt werden konnten. Vielleicht entstehen hier ähnliche, complicirt zusammengesetzte Körper, wie solche bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber, oder von Hippursäureester auf Glycocoll von Curtius[1]) beobachtet wurden.

[1]) Dies. Journ. [2] **26**, 197; Ber. **16**, 756.

Dargestellt wurde nach der beschriebenen Methode Hippursäureäthylester $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$, Acetursäureäthylester $CH_3CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$, Phtalylglycinäthylester $C_6H_4(CO)_2 : N \cdot CH_2CO_2C_2H_5$ und Succinylglycinäthylester $C_2H_4(CO)_2 : N \cdot CH_2CO_2C_2H_5$.

Die Constitution des Benzoyl- und Acetylglycins ist zweifellos die angegebene. Schwieriger schon ist es, für die Constitution des Succinyl- und Phtalylglycins die richtige Deutung zu finden.[1]) Wahrscheinlich ist, wie oben angeführt wurde, den unsymm. Formeln der Vorzug zu geben, z. B. für Phtalylglycinester die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} C : N \cdot CH_2CO_2C_2H_5 \\ CO \end{matrix} > O$.

Benzoylglycinester, $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$.

a) Aus salzsaurem Glycinester und Benzoësäureanhydrid bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Benzoësäureanhydrid und 2 Mol. salzsaurer Glycinester werden mit 1 Mol. trockner Soda im Oelbade so lange unter Umrühren vorsichtig erhitzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Erkalten scheidet sich Benzoylglycinester in grossen Nadeln aus, die zur Reinigung noch einmal aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt wurden. Schmelzp. 60,5°, Ausbeute ca. 60%.

b) Aus salzsaurem Glycinester und Benzoylchlorid ohne Soda.

Gleiche Moleküle der Componenten werden erhitzt, bis alles geschmolzen ist. Salzsäuregas entweicht in Strömen, Benzoylchloridgeruch macht sich bemerkbar. Man lässt erkalten und behandelt die Schmelze mit viel lauwarmem Wasser. Obenauf schwimmt erstarrender Hippursäureester. Ausbeute sehr gering.

c) Aus salzsaurem Glycinester und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Benzoylchlorid, 1 Mol. salzsaurer Glycinester und 1 Mol. trockne Soda werden, wie oben, so lange vorsichtig erhitzt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid gänzlich verschwunden ist, und der charakteristische Geruch von Benzoësäureester wahrgenommen werden kann, welcher schon nach kurzer Zeit auftritt. Mit der erkalteten Masse verfährt man nach a). Schmelzp. 60,5°, Ausbeute ca. 50%.

---

[1]) Vergl Weiteres darüber in der citirten Dissertation.

Acetylglycinester, $CH_3CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

a) Aus salzsaurem Glycinester und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Soda.

Man erhitzt vorsichtig 1 Mol. Essigsäureanhydrid, 2 Mol. salzsauren Glycinester und 1 Mol. Soda unter Umrühren, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufhört. Man zieht mehrere Male mit absolutem Aether aus und erhält nach dem Verdunsten desselben ein dickes, schwach gelbes Oel, das bald zu concentrisch gelagerten Krystallen erstarrt, die sich fettig anfühlen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich sind. Das Produkt destillirte bei ca. 260° unzersetzt und zeigte den Schmelzp. 48°. Als Acetursäureester wurde es besonders dadurch charakterisirt, dass eine Probe im Reagensrohr in wenig Alkohol gelöst, und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Beim Eindampfen trat der Geruch nach Essigäther auf, und aus der Mutterlauge schied sich salzsaurer Glycinester ab. Es ist dieses eine charakteristische Reaction des Acetylglycinesters, die schon bei 40° vor sich geht.[1])

1. 0,1314 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2428 Grm. CO_2 und 0,0953 Grm. H_2O; entsprechend 0,0662 Grm. C und 0,0105 Grm. H.

2. 0,1783 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3259 Grm. CO_2 und 0,1252 Grm. H_2O; entsprechend 0,0888 Grm. C und 0,0139 Grm. H.

	Berechnet für $CH_3CONHCH_2CO_2C_2H_5$:		Gefunden: 1.	2.
C_6	72	49,65 C	50,3 C	49,84 % C
H_{11}	11	7,58 H	7,9 H	7,83 „ H.

Die Ausbeute an Acetylglycinester auf obigem Wege beträgt nur 25%.

Empfehlenswerther bleibt es daher, zunächst Acetursäure nach der Synthese von Curtius[2]) aus Essigsäureanhydrid und Glycocoll darzustellen, eine Methode, welche ich in nachstehender Weise abgeändert habe, um dann die Säure zu esterificiren.

b) Acetylglycinester aus Glycin und Essigsäureanhydrid.

Das als indifferentes Medium in Anwendung gebrachte

[1]) Ber. 17, 1672. [2]) Das. S. 1665.

Benzol fällt fort. Dadurch ist die Reaction viel schneller beendet. Die Ausbeuten sind dieselben wie bei der Synthese in Benzollösung.

Man bringt reines, fein pulverisirtes, trocknes Glycin mit etwas mehr als der berechneten Menge reinen Essigsäureanhydrids in einem geräumigen Kolben zusammen und erwärmt unter Umschwenken auf dem Wasserbade.

Die eintretende Reaction zeigt sich dadurch an, dass die Masse eine schwach gelbe Farbe annimmt, worauf dieselbe unter lebhaftem Aufschäumen und starker Erhitzung breiig wird. Der Process ist alsbald beendet. Sobald das Aufschäumen beginnt, nimmt man den Kolben vom Wasserbad fort und kühlt schnell ab, damit die Erhitzung nicht zu stark wird. Die ganze Masse erstarrt zu einem gelben Brei, der aus fast reinem Acetylglycin besteht; unverändertes Glycin wurde nicht mehr darin gefunden. Man löst das Produkt in nicht zu viel heissem Wasser und leitet zur Entfernung der braunrothen Färbung vorsichtig Chlorgas ein, bis die Farbe eben hellgelb geworden ist. Aus dieser Lösung scheidet sich reines Acetylglycin in derben Krystallen ab vom Schmelzp. 205°—206°.

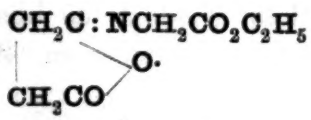
Bei Anwendung von ganz reinem Ausgangsmaterial tritt die braune Farbe nicht auf, sondern das Produkt färbt sich nur schwach gelb, sodass schon durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser ganz reines Acetylglycin erhalten wird.

Die verschiedenen Mutterlaugen verarbeitet man am besten gleichzeitig, indem man eindampft und etwa wieder eintretende Braunfärbung nochmals durch Chlor vertreibt.

Zur Darstellung des Esters aus der so erhaltenen Säure suspendirt man trocknes, fein pulverisirtes Acetylglycin in nicht zu viel absolutem Alkohol und leitet bis zur Sättigung unter guter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein, da sich der Acetylglycinester schon bei 40° zersetzt.[1]) Das Acetylglycin löst sich allmählich auf. Mit dem Eintritt der Sättigung ist auch alle Säure esterificirt. Man neutralisirt die salzsäurehaltige, alkoholische Lösung allmählich durch Zusatz von fester Soda, filtrirt die ausgeschiedenen Salze ab und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein. Das hierbei zurückbleibende, etwas gelb

[1]) A. a. O.

gefärbte Oel erstarrt zu einem Kuchen von concentrisch gelagerten Krystallnädelchen, die den Schmelzpunkt des reinen Acetylglycinesters bei 48° zeigten. Ist der Schmelzpunkt nicht scharf, so reinigt man das Produkt am besten durch fractionirte Destillation. Es destillirt bei 262° (uncorr.) reiner Ester über.

Succinylglycinester, 

a) Aus salsaurem Glycinester und Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid und 1 Mol. salzsaurer Glycinester werden mit 1 Mol. Soda vorsichtig erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. Man extrahirt die in der Kälte nicht ganz erstarrende Schmelze am besten mit Chloroform oder Benzol. Aus den Lösungen scheidet sich der Ester nach dem Abdampfen als Oel aus, welches bald zu concentrisch sich lagernden Krystallnadeln erstarrt. Man reinigt das fast in allen Mitteln lösliche Produkt durch Destillation, da man dasselbe durch Umkrystallisiren nie ganz rein erhält. Ausbeute ca. 35%.

0,1374 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2572 Grm. CO_2 und 0,0751 Grm. H_2O; entsprechend 0,0701 Grm. C und 0,0083 Grm. H.

0,2612 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,6 Ccm. N bei 747 Mm. und 8°; entsprechend 0,0157 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{11}NO_4$:		Gefunden:
C_8	96	51,89 C	51,05 % C
H_{11}	11	5,95 H	6,04 „ H
N	14	7,57 N	7,54 „ N
O_4	64	34,59 O	35,37 „ O
M	185	100,00	100,00 % .

Succinylglycinester schmilzt bei 66° und destillirt bei ca. 290° als farbloses, bald zu einer festen Masse von langen Nädelchen erstarrendes Oel. Dieser Ester ist wie der Acetylglycinester hygroskopisch. Zwischen den Fingern zerrieben fühlt er sich fettig an. Der Geschmack ist intensiv bitter und erinnert darin an den des Acetylglycinesters. Ueberhaupt ist das Aeussere dieser beiden Ester fast ganz dasselbe. Succinylglycinester löst sich in allen Lösungsmitteln spielend leicht.

b) Aus salzsaurem Glycinester und Succinylchlorid bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Succinylchlorid und 1 Mol. salzsaurer Glycinester werden mit 2 Mol. Soda auf freiem Feuer erhitzt, und die Masse nach dem Erkalten mit Aether oder Chloroform ausgekocht. Beim Eindampfen bleibt Succinylglycinester zurück. Schmelzp. 66°. Ausbeute ca. 40 %.

0,1341 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2513 Grm. CO_2 und 0,0739 Grm. H_2O; entsprechend 0,0685 Grm. C und 0,0082 Grm. H.

	Berechnet für $C_8H_{11}NO_4$:		Gefunden:
C_8	96	51,89 C	51,07 % C
H_{11}	11	5,94 H	6,10 „ H.

c) Einwirkung von Succinylchlorid in alkalischer wässriger Lösung auf salzsauren Glycinester.

Löst man 1 Mol. salzsauren Glycinester und 1 Mol. Soda in Wasser auf und setzt allmählich 1 Mol. Succinylchlorid hinzu, so verschwindet beim Umschütteln jedesmal das Succinylchlorid. Neutralisirt man jetzt die Lösung, so entsteht zuerst eine intensiv violette Färbung, die auf weiteren Zusatz von Alkali in Roth und schliesslich in Rosa umschlägt; bei einigem Stehen verschwindet auch diese Rosafärbung gänzlich. Zu gleicher Zeit tritt ein äusserst widerlicher, zum Husten reizender Geruch auf. Beim Eindampfen der Lösung erhält man eine Krystallmasse, die aus Kochsalz, bernsteinsaurem Natron und wenig von einem anderen Körper besteht, der jedenfalls ein organisches Natriumsalz bildet und vielleicht das von Haller und Arth[1]) beschriebene Natriumsalz des Succinylglycinesters $\begin{matrix} CH_2C:NCHNaCO_2C_2H_5 \\ | \quad\quad\quad\quad O \\ CH_2CO \end{matrix}$ ist. Die Substanz konnte nicht isolirt werden.

d) Succinylglycinester aus Succinimidnatrium und Chloressigester wurde nach dem Verfahren von Haller und Arth[1]) dargestellt mit der Abweichung, dass Succinimidnatrium zunächst bereitet und dann mit 1 Mol. Chloressigester ohne Zusatz von Alkohol einige Stunden lang gekocht, und der noch unveränderte, überschüssige Chloressigester abdestillirt

[1]) Compt. rend. 105, 280.

wurde. Man erhält so einen Rückstand, der aus Chlornatrium und Succinylglycinester besteht. Man kann letzteren durch Abdestilliren oder durch Ausziehen mit Aether rein gewinnen.

0,2815 Grm.. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5280 Grm. CO_2 und 0,1544 Grm. H_2O; entsprechend 0,1440 Grm. C und 0,0171 Grm. H.

Berechnet für $C_8H_{11}NO_4$:			Gefunden:
C_8	96	51,89 C	51,15 % C
H_{11}	11	5,94 H	6,07 „ H

Diese Darstellungsmethode giebt fast die berechnete Ausbeute.

Phtalylglycinester, $C_6H_4\begin{cases} C:N.CH_2CO_2C_2H_5 \\ \diagdown\!\diagup O. \\ CO \end{cases}$

a) Aus Phtalsäureanhydrid und salzsaurem Glycinester bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. salzsaurer Glycinester werden mit 1 Mol. Soda über freiem Feuer erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Man nimmt alsdann mit Wasser auf, in welchem der Ester in weissen Flocken herumschwimmt. Nach dem Extrahiren mit Aether und Verdunsten des letzteren erhält man lange, weisse Nadeln, die bei 105° schmelzen.

0,2013 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10,2 Ccm. N bei 771 Mm. und 11°; entsprechend 0,0123 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4$:			Gefunden:
N	14	6,01 N	6,09 % N.

Die Ausbeute betrug 55% der Theorie.

b) Aus Phtalylglycin mit Salzsäure und Alkohol.

Man löst Phtalylglycin durch Schütteln in nicht zu viel kaltem Alkohol auf und leitet unter guter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein. Der grösste Theil des gebildeten Esters fällt sofort aus. Nach der Sättigung vervollständigt man das Auskrystallisiren durch Eingiessen in Wasser, in welchem der Ester fast gänzlich unlöslich ist. Unterlässt man beim Einleiten von Salzsäuregas das Kühlen, so dass sich der Alkohol zu stark erwärmt, so scheint hier der Phtalylglycinester ganz analog wie der Acetglycinester zu zerfallen. Die durch Wasser ausgefällten Krystalle des Esters werden nach dem Abfiltriren in Aether durch Schütteln gelöst, und zur Entfernung von

etwa noch unverändertem Phtalylglycin mit Sodalösung gereinigt. Nach öfterem Auswaschen mit Wasser wird die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, abfiltrirt und zur Hälfte eingedampft. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich Phtalylglycinester in langen Prismen vom Schmelzp. 105° aus. Ausbeute quantitativ.

Phenylglycinäthylester, $C_6H_5NH.CH_2CO_2C_2H_5$, wurde nach dem Verfahren von Curtius[1]) aus Diazoessigester und Anilin bereitet und durch Destillation gereinigt. Siedep. 273° (uncorr.).

Hydrazinhydrat und substituirte Amidosäureester.

Aceturhydrazid, $CH_3CONHCH_2CO.NHNH_2$.

Wie aus Hippursäureester Hippurhydrazid[2]),

$C_6H_5CONHCH_2CONH_2$

entsteht aus Acetursäureester und Hydrazinhydrat Aceturhydrazid:

$$\underset{\text{Acetursäureester}}{CH_3CO.NHCH_2CO_2C_2H_5} + N_2H_4, H_2O$$

$$= \underset{\text{Aceturhydrazid.}}{CH_3CO.NHCH_2CO.NHNH_2} + H_2O + C_2H_5.OH$$

Aceturhydrazid, $CH_3CO.NHCH_2CONHNH_2$, verhält sich ganz wie Hippurhydrazid. Es zeigt die bekannten Eigenschaften eines primären Säurehydrazids. Es verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt. Es geht unter Umständen in das symmetrische, secundäre Aceturylhydrazin, $CH_3CONHCH_2CONH.NHCOCH_2NHCOCH_3$ über. Im Uebrigen ist der Körper leichter angreifbar wie Hippurhydrazid, sein Azid erleidet so leicht Zersetzung, dass es bisher nicht isolirt werden konnte.

Zur Darstellung versetzt man reinen Acetursäureester mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat, wobei unter gelinder Erwärmung Auflösung eintritt. Nach einigem Stehen beginnt die Ausscheidung von kleinen, derben Prismen, die an den Enden abgestumpft sind. Allmählich bildet sich ein fester Krystallkuchen, den man am besten zerdrückt, sofort auf ein Filter bringt und mit Alkohol gut auswäscht, da bei längerem

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 436. [2]) Das. 52, 243.

Stehen unter Ammoniakentwicklung Gelbfärbung eintritt. Besonders stark tritt der Geruch nach Ammoniak beim Eindampfen der Mutterlaugen auf. Aus der Mutterlauge scheiden sich noch beträchtliche Mengen des Produktes aus. Die Ausbeuten waren nie quantitativ.. Es scheint eine Zersetzung vor sich zu gehen unter Abspaltung von Ammoniak und Stickstoff. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann das Produkt nicht vollständig gereinigt werden, wie mehrere Analysen zeigten. Ganz rein wird Aceturhydrazid dadurch erhalten, dass das Rohprodukt mit kaltem Alkohol geschüttelt, und die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt wird. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde nochmals mit Alkohol ausgezogen.

1. 0,1698 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 774 Mm. und 7° 45,8 Ccm. N; entsprechend 0,0565 Grm. N.

0,2257 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3021 Grm. CO_2 und 0,1340 Grm. H_2O; entsprechend 0,0824 Grm. C und 0,0150 Grm. H.

2. 0,1372 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1852 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O; entsprechend 0,0505 Grm. C und 0,0097 Grm. H.

	Berechnet für $C_4H_9N_3O_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_4	48	36,64 C	36,95 C	36,80 % C
H_9	9	6,87 H	6,66 H	7,06 „ H
N_3	42	32,06 N	32,00 N %	—
O_2	32	24,43 O	24,39 O „	—
M	131	100,00	100,00 %	—.

Aceturhydrazid ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich. Es krystallisirt sehr schön, wenn man zu seiner alkoholischen Lösung so viel Aether hinzufügt, bis die entstehende Trübung durch Umschütteln gerade noch verschwindet. Lässt man diese Lösung einige Tage stehen, so scheiden sich lange, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 115° aus.

Diaceturylhydrazin,
$CH_3CONHCH_2CONH.NHCOCH_2NHCOCH_3$.

Der Rückstand von der Bereitung des Aceturhydrazids, welcher sich in kaltem Alkohol nicht löst, besteht zum grössten Theil aus Diaceturylhydrazin

$CH_3CONHCH_2CONH.NHCOCH_2NHCOCH_3$.

Dasselbe (IIIa) bildet ein weisses Krystallpulver, welches in

Wasser ziemlich leicht löslich ist. In kaltem Alkohol oder Aether ist es fast unlöslich. In heissem Alkohol löst es sich leicht. Schmelzp. 250° unter Zersetzung.

0,1120 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 764 Mm. und 5° 21,8 Ccm. N; entsprechend 0,0240 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{14}N_4O_4$:		Gefunden:
N_4	56	24,30 N	24,00 % N.

Diaceturylhydrazin konnte nicht analog dem Dibenzoylhydrazin[1]) durch Erhitzen von Aceturhydrazid gewonnen werden. (XIb.)

Benzalaceturylhydrazin, $CH_3CONHCH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Man erhält diesen Körper, wenn man 1 Mol. Aceturhydrazid mit 1 Mol. Benzaldehyd in wässriger Lösung schüttelt, als weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er glänzende Blättchen, welche bei 198° schmelzen.

0,1731 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,5 Ccm. N bei 767 Mm. und 9°; entsprechend 0,0338 Grm. N.

0,1523 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3355 Grm. CO_2 und 0,0825 Grm. H_2O; entsprechend 0,0915 Grm. C und 0,0091 Grm. H.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_2$:		Gefunden:
C_{11}	132	60,27 C	60,07 % C
H_{13}	13	5,94 H	6,02 „ H
N_3	42	19,18 N	19,22 „ N
O_2	32	14,61 O	14,69 „ O
M	219	100,00	100,00 % .

Acetylglycinylhydrazin und salpetrige Säure. (Aceturcarbanil, $CH_3CONHCH_2N:CO$?). (XXXIc.)[2])

Löst man 1 Mol. Aceturhydrazid und 1 Mol. Natriumnitrit in wenig Eiswasser und säuert mit Essigsäure an, so scheidet sich unter Gasentwicklung allmählich ein weisser Körper aus, welcher zweifellos zum Theil[3]) aus Aceturazid, $CH_3CONHCH_2CON_3$, besteht. Das Produkt spaltet mit Säuren leicht Stickstoffwasserstoff ab. Trocknet man nach dem Auswaschen den Körper im Exsiccator, so zeigt er nicht mehr die Reaction. Er ergab vielmehr jetzt die Zusammensetzung

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 299. [2]) Das. **52**, 263. [3]) Das. S. 221.

$C_4H_6N_2O_2$, welche wahrscheinlich einer dem Carbanil analog constituirten Verbindung $CH_3CO.NH.CH_2N:CO$ entspricht. Solche Carbanile entstehen aus den gewöhnlichen Säureaziden nur durch Einwirkung von Brom, nicht von Wasser, welch' letzteres das zunächst entstehende Carbanil in Carbanilid überführt.[1]) Die Carbanile aus den acidylirten Amidosäuren scheinen beständiger zu sein, da auch aus Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$, und Wasser ein ganz analoger Körper, $C_6H_5CONHCH_2N:CO$, erhalten werden kann.[2]) (XXXa.)

Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

I) $CH_3CONH.CH_2CONHNH_2 + NOOH = CH_3CONHCH_2CON_3 + 2H_2O.$
Aceturhydrazid — Aceturazid.

II) $CH_3CONHCH_2CON_3 = N_2 + CH_3CONHCH_2N:CO.$
Aceturazid — Aceturcarbanil.

0,1218 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1881 Grm. CO_2 und 0,0585 Grm. H_2O; entsprechend 0,0512 Grm. C und 0,0065 Grm. H.

0,1660 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 759 Mm. 35,3 Ccm. N; entsprechend 0,0490 Grm. N.

	Berechnet für $C_4H_6N_2O_2$:		Gefunden:
C_4	48	42,10 C	42,05 % C
H_6	6	5,26 H	5,33 „ H
N_2	28	24,56 N	24,34 „ N
O_2	32	28,08 O	28,28 „ O
M	114	100,00	100,00 % .

Aceturcarbanil unterscheidet sich von dem vorhin beschriebenen Diaceturylhydrazin $CH_3CONHCH_2CONHNH.COCH_2NHCOCH_3$, welches in seiner einfachsten Zusammensetzung nur ein Wasserstoffatom mehr enthält, scharf dadurch, dass es in Wasser schwer löslich ist.

Weitere Versuche sind mit dieser Verbindung noch nicht angestellt worden.

Succinylglycinester und Hydrazinhydrat.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinylglycinester entstand aus verschiedenen Darstellungen stets dasselbe farblose, aber nicht einheitliche, krystallinische Produkt, welches nicht die Zusammensetzung des erwarteten Succinylglycin-

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 215. [2]) Das. S. 263.

hydrazids $C_2H_4\begin{cases}C:N.CH_2CONHNH_2\\ \diagdown\!\diagup O\\ CO\end{cases}$ zeigte, sondern stickstoffreicher war. Der Körper verbindet sich beim Schütteln in wässriger Lösung mit Benzaldehyd, enthält also die Gruppe $(N.NH_2)''$ oder $(NH.NH_2)'$. Der Amidoessigsäurerest ist, wie sich aus der Analyse ergab, durch Hydrazinhydrat abgespalten und durch den Hydrazinrest ersetzt worden, sodass die Zusammensetzung des Körpers vielleicht der Formel

$$C_2H_4\begin{cases}CO.NH.NH_2\\ CO.NH\end{cases}$$

$$C_2H_4\begin{cases}CO.NH\\ CO.NH.NH_2\end{cases}$$

entsprechen könnte.

Er scheidet sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinursäureester in kleinen, derben, farblosen Krystallen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

0,0990 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1339 Grm. CO_2 und 0,0593 Grm. H_2O; entsprechend 0,0365 Grm. C und 0,0065 Grm. H.

0,1309 Grm gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 755 Mm. 36,3 Ccm. N; entsprechend 0,0428 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_6O_4$:		Gefunden:
C_8	96	36,9 C	36,88 % C
H_{16}	16	6,1 H	6,56 „ H
N_6	84	32,3 N	32,69 „ N
O_4	64	24,7 O	23,87 „ O
M	260	100,0	100,00 % .

Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Sie giebt, in wässriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, ein weisses Condensationsprodukt. Mit salpetriger Säure entsteht ein weisses, unlösliches Produkt, welches mit Natronlauge und Schwefelsäure behandelt, Stickstoffwasserstoffsäure abspaltet.

Phtalylglycinester und Hydrazinhydrat.

Phtalylglycinester und Hydrazinhydrat bilden ebenfalls nicht das zu erwartende Phtalylglycinhydrazid

$$C_6H_4\begin{cases}C:N.CH_2CONHNH_2\\ \diagdown\!\diagup O,\\ CO\end{cases}$$

sondern im Wesentlichen Phtalhydrazid $C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\CO.NH\end{cases}$.[1]) Wie man sieht, ist auch hier der Amidoessigsäurerest durch das Hydrazinhydrat abgespalten worden.

Aequimolekulare Mengen Phtalylglycinester und Hydrazinhydrat wurden in der dreifachen Menge absoluten Alkohols zusammengebracht. Es tritt unter Erwärmung Auflösung ein. Der Reaction wird durch schwaches Digeriren nachgeholfen, wobei Gelbfärbung auftritt. Nach geraumer Zeit lässt man erkalten, wodurch die Ausscheidung, welche schon während des Erhitzens eintritt, sich vervollständigt. Man krystallisirt die weisse, feinkörnige Masse aus sehr viel kochendem Wasser um und erhält so glänzend weisse, feine Nädelchen von Phtalhydrazid $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONH\end{cases}$, deren Schmelzpunkt über 250° liegt. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften dieses Körpers.[1])

0,1154 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 761 Mm. 17 Ccm. N; entsprechend 0,0201 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$:		Gefunden:
N_2	28	17,28 N	17,33 % N.

Neben dem schwer löslichen Phtalhydrazid gewinnt man durch Eindampfen seiner alkoholischen Mutterlauge einen weissen, sehr stickstoffreichen Rückstand, aus welchem durch Umkrystallisiren kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte.

Phenylglycinester und Hydrazinhydrat.

Phenylglycinylhydrazid, $C_6H_5NH.CH_2CONH.NH_2$, entsteht ganz in der normalen Weise durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Ester unter Alkoholabspaltung.

Es entsteht hier nebenbei kein symm. Bisphenylglycinylhydrazin, $C_6H_5NHCH_2CO.NH.NH.COCH_2NHC_6H_5$.

Phenylglycinhydrazid verhält sich in jeder Weise wie ein gewöhnliches primäres Säurehydrazid. Salpetrige Säure bewirkt in Folge dessen auch spontan die Bildung des Azids, indem gleichzeitig aber noch eine Nitrosogruppe an den Stickstoff des Amidoessigrestes tritt. Es entsteht Nitrosophenyl-

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 376.

glycinazid $C_6H_5N:(NO)CH_2CO.N_3$, eine schön krystallisirende Substanz, welche sich wie alle Azide verhält. Neben Nitrosophenylglycinazid entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylglycinhydrazid das bekannte Nitrosodiphenylamin, $(C_6H_5)_2:N.NO$.

Phenylglycinhydrazid, $C_6H_5NH.CH_2CONHNH_2$.

Versetzt man 1 Mol. Phenylglycinester mit 1 Mol. Hydrazinhydrat, so tritt unter Erwärmung Auflösung der Substanz ein. Nach einigem Digeriren auf dem Wasserbade lässt man erkalten und erhält das Produkt in grossen, durchsichtigen Tafeln. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser gewinnt man glänzende Blättchen, die bei 126,5° schmelzen und bei längerem Liegen an der Luft Rosafärbung annehmen.

Phenylglycinhydrazid reducirt Fehling's Lösung. In verdünnten Säuren und Alkalien ist es in der Kälte unlöslich, beim Kochen mit diesen Mitteln zerfällt es. In Aether ist es kaum, in Alkohol und Wasser in der Wärme leicht löslich.

0,2734 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5864 Grm. CO_2 und 0,1644 Grm. H_2O; entsprechend 0,1590 Grm. C und 0,0182 Grm. H.

0,1751 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16,5° und 758 Mm. 38,4 Ccm. N; entsprechend 0,0446 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_3O$:		Gefunden:
C_8	96	58,18 C	58,15 % C
H_{11}	11	6,66 H	6,67 „ H
N_3	42	25,46 N	25,58 „ N
O	16	9,70 O	9,60 „ O
M	165	100,00	100,00 % .

Benzalphenylglycinylhydrazin, $C_6H_5NH.CH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Phenylglycinhydrazid giebt, mit 1 Mol. Benzaldehyd in wässriger Lösung geschüttelt, in Wasser unlösliches Benzalphenylglycinylhydrazin, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nädelchen vom Schmelzp. 176° liefert.

0,1221 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3177 Grm. CO_2 und 0,0687 Grm. H_2O; entsprechend 0,0867 Grm. C und 0,0076 Grm. H.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:		Gefunden:
C_{15}	180	71,14 C	70,96 % C
H_{15}	15	5,93 H	6,21 „ H.

Acetonphenylglycinylhydrazin, $C_6H_5NHCH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$.

1 Mol. Aceton und 1 Mol. Phenylglycinhydrazid erstarren nach dem Auflösen und Erhitzen zu einem weissen Brei von Krystallnädelchen, welche bei 183° schmelzen und bei längerem Liegen an der Luft sich röthlich färben.

Ebenso vereinigt sich Phenylglycinhydrazid mit Acetophenon zu einem krystallinischen Körper.

Nitrosophenylglycinazid, $C_6H_5.N:(NO)CH_2CO.N_3$.

Zu einer ziemlich conc. Lösung von 1 Mol. Phenylglycinhydrazid fügt man etwas mehr als 2 Mol. Natriumnitrit und dann tropfenweise unter Kühlung Essigsäure. Es scheiden sich momentan gelbes Oel und gelbe Krystalle aus.

Nach einigem Stehen, am besten unter Hinzufügen von Eisstückchen, wird auch das Oel krystallinisch. Nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen trocknet man die Substanz und behandelt sie mit Alkohol. Hierbei geht Nitrosophenylglycinazid in Lösung, während Nitrosodiphenylamin zurückbleibt. Das durch Eindampfen der alkoholischen Lösung erhaltene Nitrosophenylglycinazid wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man löst zu diesem Zwecke den Körper in einer geringen Menge Alkohol und stellt die Flüssigkeit in eine Kältemischung. Das Auskrystallisiren beginnt sofort, wenn man ein kleines Stück Eis in die Lösung wirft. Es scheiden sich dann feine, gelbe Krystallnädelchen ab, die beim Aufbewahren roth werden.

1. 0,1222 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2105 Grm. CO_2 und 0,0418 Grm. H_2O; entsprechend 0,0574 Grm. C und 0,0046 Grm. H.

0,1098 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 29° und 758 Mm. 33 Ccm. N; entsprechend 0,0359 Grm. N.

2. 0,1333 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2282 Grm. CO_2 und 0,0446 Grm. H_2O; entsprechend 0,0622 Grm. C und 0,0049 Grm. H.

0,1826 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 765 Mm. 54,5 Ccm. N; entsprechend 0,0624 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_7N_5O_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_8	96	46,82 C	46,97 C	46,68 % C
H_7	7	3,14 H	3,47 H	3,67 „ H
N_5	70	34,14 N	34,45 N	34,20 „ N
O_2	32	15,90 O	15,11 O	15,45 „ O
M	205	100,00	100,00	100,00 % .

Nitrosophenylglycinazid ist in Wasser gänzlich unlöslich und lässt sich mit Wasserdämpfen partiell unzersetzt übertreiben. In Alkohol, Aether, Benzol und Aceton ist es schon in der Kälte löslich. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt es sich. Durch Einwirkung der letzteren erhält man Stickstoffnatrium.

Nitrosophenylglycinazid schmilzt bei 41°—42°, bei 70° tritt lebhafte Gasentwicklung auf und das Oel färbt sich allmählich dunkelbraun. Bei 110° ist die Gasentwicklung beendet; bei 150° zeigt sich nochmals Siedeerscheinung. Betupft man Nitrosophenylglycinazid mit conc. Schwefelsäure, so nimmt es eine braune Farbe an, die schon beim Liegen an der Luft, schneller durch einen Tropfen Wasser in Grün umschlägt. Beim Ausziehen des Nitrosophenylglycinazids mit Alkohol bleibt etwas Nitrosodiphenylamin, $(C_6H_5)_2 : N . NO$, zurück. Dasselbe konnte nicht ganz frei von Azid erhalten werden, zeigte aber die Eigenschaften des Körpers. Die Entstehung dieser Nitrosoverbindung neben dem Nitrosoazid lässt sich nicht ungezwungen erklären.

0,0785 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2062 Grm. CO_2; entsprechend 0,0562 Grm. C.

0,1201 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0567 Grm. H_2O; entsprechend 0,0063 Grm. H.

0,1317 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° and 758 Mm. 17 Ccm. N; entsprechend 0,0193 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$:			Gefunden:
C_{12}	144	72,7 C	71,6 % C
H_{10}	10	5,0 H	5,2 „ H
N_2	28	14,1 N	14,7 „ N
O	16	8,2 O	8,5 „ O
M	198	100,0	100,0 %

Mit conc. Schwefelsäure färbte es sich prachtvoll carminroth, welche Farbe beim Betupfen mit Wasser in Violett überging.

Fumarsäureester und Hydrazinhydrat.

Aus Fumarsäuredimethylester und Hydrazinhydrat entsteht das normale Fumarhydrazid $C_2H_2\begin{cases}CO . NH . NH_2\\CO . NH . NH_2\end{cases}$. (I.) Dasselbe wurde durch Condensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen

charakterisirt. Salpetrige Säure und Fumarhydrazid bilden im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_2\begin{cases}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{cases} + \begin{matrix}NOOH\\NOOH\end{matrix} = C_2H_2\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases} + 2H_2O$$

Fumarhydrazid — Fumarazid

das farblose, krystallirte, äusserst explosive Fumarazid (XIII) $C_2H_2\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases}$. Die Zusammensetzung dieses Körpers konnte zwar wegen seiner höchst gefährlichen Eigenschaften nicht durch die Analyse festgestellt werden, wohl aber durch die Ueberführung mittelst siedenden Alkohols in Stickstoff, Wasser und Fumarcarbaminsäureester $C_2H_2\begin{cases}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{cases}$.[1] (XXIa.) Dieser Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_2H_2\begin{cases}CON_3\\CON_3\end{cases} + 2C_2H_5OH = C_2H_2\begin{cases}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{cases} + 2N_2.$$

Fumarazid — Fumarcarbaminsäureester.

Die Spaltungsprodukte dieses Esters, welche durch conc. Säuren entstehen, sind noch nicht untersucht worden. (XXXIb.)

Fumarhydrazid, $C_2H_2\begin{cases}CO.NHNH_2\\CO.NHNH_2\end{cases}$.

Fumarsäuredimethylester wurde auf seine Reinheit geprüft.

0,1333 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2434 Grm. CO_2 und 0,0704 Grm. H_2O; entsprechend 0,0663 Grm. C und 0,0078 Grm. H.

Berechnet für $C_6H_8O_4$:			Gefunden:
C_6	72	50,00 C	49,80 % C
H_8	8	5,55 H	5,86 „ H
O_4	64	44,45 O	44,34 „ O
M	144	100,00	100,00 %.

Lässt man 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Fumarsäuredimethylester unmittelbar wirken, so löst sich der Ester unter starker Erwärmung. Das Oel wird weder nach dem Erkalten, noch nach mehrtägigem Stehen unter dem Exsiccator fest. Löst man dasselbe dagegen in wenig heissem Wasser,

[1] Dies. Journ. [2] 52, 214 u. ff.; 265 u. ff.

so scheiden sich nach dem Erkalten bald weisse, feine Krystalle aus, deren Analyse die Zusammensetzung des Fumarhydrazids ergab.

Lässt man die Reaction in alkoholischer Lösung vor sich gehen und kocht mehrere Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich, wenn nicht zuviel Alkohol angewendet wurde, wenig Fumarhydrazid als weisses Pulver aus. Durch Eindampfen des Alkohols erhält man eine klare, zähflüssige Masse, aus welcher auf keine Weise weitere Mengen der gesuchten Substanz erhalten werden konnten. Am besten geht die Einwirkung in wässriger Lösung vor sich. Es krystallisirt dann Fumarhydrazid beim Erkalten in grösserer Menge aus. Die Ausbeuten waren nur gering, da sich noch andere Nebenprodukte bilden, welche in der schon erwähnten öligen Masse sich befinden.

0,1215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1475 Grm. CO_2 und 0,0630 Grm. H_2O; entsprechend 0,0402 Grm. C und 0,0072 Grm. H.

	Berechnet für $C_4H_6N_4O_2$:		Gefunden:
C_4	48	33,33 C	33,11 % C
H_6	6	5,55 H	5,92 „ H.

Fumarhydrazid krystallisirt aus Wasser in glänzenden, farblosen Blättchen, welche bei 220° unter heftigem Aufschäumen schmelzen. Bei 200° färbt es sich gelb. Fumarhydrazid ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, in Alkohol sehr schwer, in Aether gänzlich unlöslich. Es verhält sich wie ein primäres Acidylhydrazid.

Acetonfumarylhydrazin, $C_2H_2\begin{cases}CO.NHN:C:(CH_3)_2\\CO.NHN:C:(CH_3)_2\end{cases}$

erhält man beim Kochen von Fumarhydrazid mit Aceton. Es scheidet sich beim Erkalten in weissen Krystallen ab, welche bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

0,1962 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° nud 763 Mm. 43,3 Ccm. N; entsprechend 0,0490 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	25,00 N	24,90 % N.

Beim Behandeln von Acetonfumarylhydrazin mit Benzaldehyd verdrängt letzterer den Acetonrest, so dass man

Benzalfumarylhydrazin $C_2H_2\begin{cases}CO.NH.N:CHC_6H_5\\CO.NH.N:CHC_6H_5\end{cases}$? erhält, welches in schönen, weissen Blättchen aus Alkohol krystallisirt, ebenfalls gegen 220° sich zersetzt, aber nicht weiter untersucht wurde.

Diese Condensationsprodukte zerfallen beim Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in ihre Componenten.

Fumarazid, $C_2H_2\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases}$.

Säuert man eine kalte, wässrige Lösung, welche 1 Mol. Fumarhydrazid und 2 Mol. Natriumnitrit enthält, mit Eisessig an, so scheidet sich alsbald farbloses, krystallinisches Fumarazid aus. Dasselbe explodirt schon in feuchtem Zustande erhitzt äusserst heftig. Trocken kann man es durch Berühren oder leises Reiben zur Explosion bringen. Schon in ziemlich weiter Entfernung von einer Flamme tritt Explosion unter prachtvoll blauer Lichterscheinung ein.

Fumarazid zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung. (XXXI.)

Fumarcarbaminsäureäthylester, $C_2H_2\begin{cases}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{cases}$.

Kocht man Fumarazid am Rückflusskühler mit viel absolutem Alkohol, so tritt Stickstoffentwicklung ein; daneben bilden sich nur geringe Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure. Man dampft die Lösung ein und krystallisirt den schwach gelben Rückstand aus heissem Alkohol um.

0,1842 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3190 Grm. CO_2 und 0,1167 Grm. H_2O; entsprechend 0,0870 Grm. C und 0,0130 Grm. H.

0,1610 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 751 Mm. 19,2 Ccm. N; entsprechend 0,0220 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C_8	96	47,52 C	47,23 % C
H_{14}	14	6,93 H	7,05 „ H
N_2	28	13,86 N	14,29 „ N
O_4	64	31,69 O	31,43 „ O
M	202	100,00	100,00 %.

Fumaräthylurethan bildet kleine, gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen allmählich braun färben und schliesslich bei

220° unter Zersetzung schmelzen. Es besitzt neutrale Reaction, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien. In conc. Natronlauge oder Mineralsäure löst es sich auf und scheidet sich unverändert wieder aus.

Es ist auffallend, dass Fumarhydrazid, Benzalfumarylhydrazin, Acetonfumarylhydrazin und Fumaräthylurethan sämmtlich gegen 220° unter Zersetzung schmelzen.[1]) Es hinterbleibt im Schmelzröhrchen ein Gerüst von Kohle.

Kiel, im Juli 1893.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XI. Abhandlung.

36. Die Hydrazide und Azide der Kohlensäure;

von

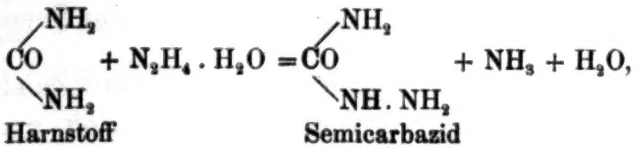
Th. Curtius und K. Heidenreich.

Die Darstellung der Hydrazide der Kohlensäure konnte principiell nichts Neues bieten, da die Säurehydrazide sich mit Hydrazinhydrat aus den Amiden, Estern und Chloriden einer Säure ganz allgemein herstellen lassen.[2]) Als Ausgangsmaterial verwandten wir Harnstoff, Urethan, Kohlensäureester, Chlorkohlensäureester, Phosgen und Schwefelkohlenstoff und untersuchten die Einwirkung dieser Verbindungen auf Hydrazinhydrat.

Das Diamid der Kohlensäure, der Harnstoff, gab mit Hydrazinhydrat behandelt das Carbaminsäurehydrazid, $CO\begin{matrix}NH_2\\NH.NH_2\end{matrix}$, dessen Phenylderivate bereits von E. Fischer dargestellt und als Phenylsemicarbazid bezeichnet wurden.[3]) Deshalb wird im Folgenden das Carbaminsäurehydrazid auch

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **52**, 268.
[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 276 ff.
[3]) Ann. Chem. **190**, 109.

Semicarbazid benannt werden. Hydrazinhydrat wirkt auf Harnstoff bei 100° im Rohr nach der Gleichung:

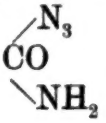


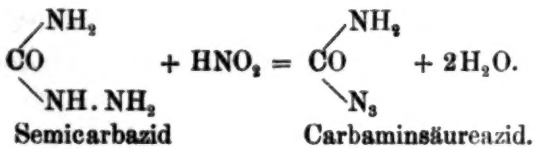
Harnstoff — Semicarbazid

unter Bildung von Semicarbazid, Ammoniak und Wasser. Bemerkenswerth ist, dass im Harnstoff sich nur eine Amidogruppe leicht durch Hydrazin ersetzen lässt.

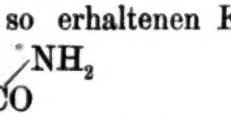
Semicarbazid vermag wie Harnstoff mit 1 Aeq. Säure Salze zu bilden, von denen das Chlorid und Nitrat zur Charakterisirung dargestellt wurden. Diese Salze sind gleichzeitig von Thiele auf einem andern Wege erhalten worden.[1]) Salze mit 2 Aeq. Säure konnten nicht dargestellt werden.

Als Säurehydrazid verbindet sich Semicarbazid mit 1 Mol. Benzaldehyd zum Benzalsemicarbazid, , welches Thiele aus den Spaltungsprodukten des Amidoguanidins und aus Hydrazinsulfat und cyansaurem Kali erhalten hatte.[2])

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Semicarbazid entsteht das Carbaminsäureazid,  , nach folgender Gleichung:



Semicarbazid — Carbaminsäureazid.

Die Vermuthung, dass dem so erhaltenen Körper eine Constitution gemäss der Formel  zukäme[3]), hat sich bei weiteren Versuchen nicht bestätigt.

---

[1]) Ber 27, 32.
[2]) Ann. Chem. 270, 44.
[3]) Ber. 27, 56.

Ausser Semicarbazid bildet sich aus Harnstoff und Hydrazinhydrat auch das schon bekannte[1]) Hydrazidicarbonamid $\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\|\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$, welches bei der Darstellung des Semicarbazids stets in kleinen Mengen auftritt. Hydrazidicarbonamid verhält sich zum Semicarbazid, wie Biuret zum Harnstoff, und entsteht aus ersterem in ganz analoger Weise durch Erhitzen von Semicarbazid unter Abspaltung von Hydrazin. Die beiden Vorgänge werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

I. $$2\,CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = NH\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix} + NH_3.$$

Harnstoff — Biuret — Ammoniak.

II. $$2\,CO\begin{matrix}NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}NH.CO.NH_2\\|\\NH.CO.NH_2\end{matrix} + N_2H_4.$$

Semicarbazid — Hydrazidicarbonamid — Diamid.

Die letztere Reaction tritt jedoch bedeutend leichter ein, als die erstere; denn, während Harnstoff nur durch längeres Erhitzen auf 150°—160° in Biuret übergeführt werden kann, zersetzt sich Semicarbazid schon beim Aufbewahren allmählich in Hydrazidicarbonamid und N_2H_4. Das abgespaltene Diamid zerfällt, wie bei allen derartigen Reactionen, in Ammoniak und Stickstoff.[2]). Aus dem Harnstoff erhält man unmittellbar und glatt Hydrazidicarbonamid durch Erhitzen zweier Moleküle mit einem Molekül Hydrazinhydrat auf 130°. Dabei verläuft die Einwirkung wie folgt:

$$2\,CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + N_2H_4.H_2O = \begin{matrix}NH.CO.NH_2\\|\\NH.CO.NH_2\end{matrix} + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Harnstoff — Hydrazidicarbonamid.

Dieses Hydrazidicarbonamid ist identisch mit dem von Thiele aus dem Amidoguanidin erhaltenen Körper[3]); zur

[1]) Ann. Chem. 270, 44. Ber. 26, 405.
[2]) Ber. 26, 404.
[3]) A. a. O.

Controlle wurde es nach der von ihm angegebenen Methode oxydirt[1]), wobei das Azodicarbonamid mit seinen bekannten Eigenschaften entstand.

Ferner wurde Kohlensäureester mit Hydrazinhydrat behandelt; dabei entstand das Dihydrazid der Kohlensäure, das Carbohydrazid $CO(NH.NH_2)_2$[2]) unter Abspaltung von Alkohol und Wasser nach folgender Gleichung:

$$CO(OC_2H_5)_2 + 2N_2H_4.H_2O = CO(NH.NH_2)_2 + 2C_2H_5OH + 2H_2O.$$

Kohlensäureester — Carbohydrazid.

In dem Kohlensäureester lassen sich, wie dies für andere zweibasische Säureester bereits bekannt ist[3]), nur beide Oxäthylgruppen gleichzeitig durch den Hydrazinrest ersetzen.

Das so entstandene Carbohydrazid ist stärker basisch als das Carbaminsäurehydrazid und vermag Salze mit ein und zwei Molekülen Säure zu bilden; ferner verbindet es sich, da es zwei Hydrazingruppen enthält, auch mit 2 Mol. Benzaldehyd zum Dibenzalcarbohydrazid:

$$CO(NH.N:CH.C_6H_5)_2.$$

Interessant ist das Verhalten seines Bichlorhydrates gegen salpetrige Säure. Letztere verwandelt nämlich beide Hydrazinreste in Azidgruppen, so dass im Sinne der Gleichung:

$$CO(NH.NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO(N_3)_2 + 4H_2O,$$

Carbohydrazid — Carbazid

[1]) Ann. Chem. 271, 127.

[2]) Der Name „Carbazid" bleibt für den Körper $CO(N_3)_2$ zu reserviren.

[3]) Dies. Journ. [2] 50, 276; 51, 187.

das Carbazid entsteht. Das Carbazid, CON_6 ist als das „Stickstoffkohlenoxyd" zu bezeichnen, das in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften, gemäss der Analogie zwischen Stickstoffwasserstoff und Chlorwasserstoff, dem Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, entspricht. Wie das letztere mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure zerfällt, so bildet sich aus Carbazid Kohlensäure und Stickwasserstoffsäure.

$$CO(N_3)_2 + H_2O = CO_2 + 2N_3H.$$

Auch mit Aminen kann es in ähnlicher Weise wie Phosgen reagiren: Phosgen und Anilin bilden Carbanilid und salzsaures Anilin:

$$CO(Cl)_2 + 4H_2N.C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2HClH_2NC_6H_5.$$

Phosgen Anilin Carbanilid.

Aus Carbazid und Anilin entstehen Carbanilid und stickstoffwasserstoffsaures Anilin:

$$CO(N_3)_2 + 4H_2N.C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2HN_3H_2NC_6H_5.$$

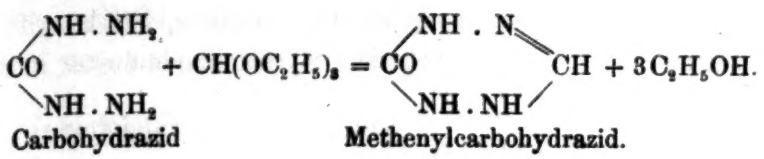
Carbazid Anilin Carbanilid.

Diese Analogien lieferten zugleich den vollgültigen Beweis für die Constitution des Carbazids, dessen höchst explosive Eigenschaften eine directe Analyse unmöglich machen.

Aus Carbohydrazid wurde weiter eine Acetylverbindung erhalten, der nach ihren Eigenschaften die Constitution eines Diacetylderivates zugeschrieben werden muss. Auch mit Säureestern geht Carbohydrazid Verbindungen ein. So entsteht aus Orthoameisensäureester und Carbohydrazid eine Verbindung, $C_2H_4N_4O$, welcher sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel:

$$CO\begin{cases}NH.N\\NH.NH\end{cases}CH$$

zukommt und die als Methenylcarbohydrazid bezeichnet werden soll:

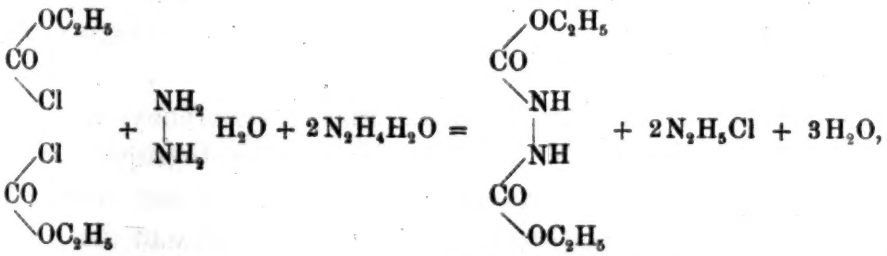


Carbohydrazid — Methenylcarbohydrazid.

Diese Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, sondern vermag im Gegentheil mit Metallen Salze zu bilden, von denen das Silbersalz analysirt wurde.

Nachdem so die Amide und Ester der Kohlensäure untersucht waren, konnte man aus dem Urethan, welches Amid und Ester zugleich ist, nicht mehr die Bildung neuer Körper erwarten. Diese Vermuthung bestätigte sich, denn es bildeten sich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Urethan je nach den Reactionsbedingungen vorwiegend Hydrazidicarbonamid, Semicarbazid und Carbohydrazid; die Ausbeuten waren aber in allen Fällen sehr schlecht, da die Gemische der gleichzeitig entstehenden Körper sehr schwierig zu trennen sind.

An dritter Stelle wurden die Chloride der Kohlensäure mit Hydrazinhydrat in Reaction gebracht. Es konnte jedoch ein neuer Körper nur aus Chlorkohlensäureester erhalten werden. Derselbe reagirt mit Hydrazinhydrat, wie es scheint, nur so, dass 2 Mol. des Esters auf 1 Mol. Hydrazin im Sinne der Gleichung:



Hydrazicarbonester

einwirken. Der entstandene Körper ist als Hydrazicarbonester zu bezeichnen.[1]) Er erwies sich als wenig reactionsfähig, denn weder Salze, Amide oder Hydrazide, noch die Säure selbst konnten aus demselben dargestellt werden.

Dagegen gelang es, ihn zu der entsprechenden Azoverbindung zu oxydiren.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 96—101.

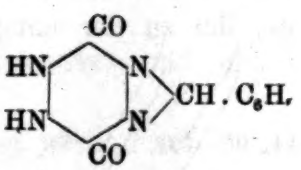
Starke Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Stickoxyde und conc. Salpetersäure verwandeln den Hydrazicarbonester in Azocarbonester $\begin{matrix}N.CO_2C_2H_5\\ \|\\ N.CO_2C_2H_5\end{matrix}$ nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}NH.CO_2C_2H_5\\ |\\ NH.CO_2C_2H_5\end{matrix} + O = \begin{matrix}N.CO_2C_2H_5\\ \|\\ N.CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Hydrazicarbonester — Azocarbonester.

Azocarbonester ist im Gegensatz zum Hydrazicarbonester nur wenig beständig und sehr reactionsfähig: Ammoniak verwandelt ihn sofort in Azocarbonamid, conc. Alkalien bilden Salze der Azocarbonsäure.

Aus Hydrazicarbonester lässt sich, wie oben erwähnt, nicht das normale Hydrazid erhalten; Hydrazinhydrat reagirt wohl mit dem Ester, bildet aber ein Isomeres des zu erwartenden Hydrazicarbonhydrazids $\begin{matrix}NH.CO.NH.NH_2\\ |\\ NH.CO.NH.NH_2\end{matrix}$, indem das Hydrazinsalz eines sechsgliedrigen Ringes von folgender Constitution $\begin{matrix}&NH.NH&\\ CO&&CO\\ &NH.NH&\end{matrix}$ entsteht. Das Hydrazinsalz zerfällt in wässriger Lösung durch Benzaldehyd oder Salzsäure sofort in Benzalazin, resp. Diammoniumchlorid und den freien Körper $\begin{matrix}&NH.NH&\\ CO&&CO\\ &NH.NH&\end{matrix}$. Letzterer ist als Bishydrazicarbonyl oder Diharnstoff zu bezeichnen. Bishydrazicarbonyl ist eine starke Säure, und zwar trotz seiner vier Imidogruppen eine nur einbasische Säure, wie Analoges auch von der ebenfalls vier Imidogruppen enthaltenden Harnsäure bekannt ist. Es wurden ausser dem oben erwähnten Hydrazinsalz noch das Ammoniumsalz, das Baryumsalz und das Silbersalz als wohlcharakterisirte Substanzen erhalten. Bishydrazicarbonyl verbindet sich, wenn auch schwieriger, noch mit 1 Mol. Benzaldehyd zu einem Körper von wahrscheinlich folgender Constitution:



welcher sich in Folge der noch vorhandenen beiden Imidogruppen wie eine schwache Säure verhält.

Da die Ester der Carbohydrazinsäure $CO\begin{matrix}\diagup NHNH_2\\ \diagdown OR\end{matrix}$ aus Chlorkohlenester und Hydrazinhydrat nicht erhalten werden konnten, haben wir, um wenigstens zu den entsprechenden Stickstoffkohlenestern, $CO\begin{matrix}\diagup N_3\\ \diagdown O.R\end{matrix}$, zu gelangen, auf Chlorkohlenester Stickstoffammonium einwirken lassen. Während wir fanden, dass Chloressigester auf Stickstoffmetalle nicht einwirkt, haben wir aus Chlorkohlenester im Sinne der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown O.R\end{matrix} + N_3.NH_4 = CO\begin{matrix}\diagup N_3\\ \diagdown O.R\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Chlorkohlenester — Stickstoffkohlenester

leicht den Stickstoffkohlensäuremethylester darstellen können. Derselbe bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, welche zwischen 101° und 103° unzersetzt siedet. Derselbe ist ebenso reactionsfähig wie der Chlorkohlenester.

Weiter wurden noch einige Versuche mit Phosgen $COCl_2$ und Hydrazinhydrat gemacht; doch konnten aus demselben neben Hydrazinchlorhydrat nur Spuren der gesuchten Körper erhalten werden. Die Reaction verläuft unter Kohlensäureentwicklung der Hauptsache nach im Sinne folgender Gleichung:

$$COCl_2 + 2N_2H_4, H_2O = 2N_2H_3Cl + CO_2 + H_2O.$$

Phosgen — Hydrazinhydrat — Hydrazinmonochlorid.

Die Arbeiten mit den geschwefelten Derivaten der Kohlensäure lieferten weniger bemerkenswerthe Resultate. Schwefelkohlenstoff und Hydrazin vereinigen sich zur Dithiocarbazinsäure, $CS\begin{matrix}\diagup SH\\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix}$, von der jedoch nur die Salze dargestellt werden konnten, da sich die freie Säure sofort wieder in Hydrazin und Schwefelkohlenstoff zersetzt. Ihr Diammonium-

salz entsteht durch directes Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat nach folgender Gleichung:

$$CS_2 + 2N_2H_4, H_2O = \begin{matrix} S.N_2H_5 \\ CS \\ NH.NH_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Schwefelkohlenstoff — Dithiocarbazinsaures Diammonium.

Dieses Diammoniumsalz bildet mit allen Schwermetallsalzen unlösliche Niederschläge.

Aus Schwefelharnstoff lässt sich durch Hydrazinhydrat nicht das Thiosemicarbazid erhalten, denn derselbe wird durch Hydrazinhydrat entschwefelt, indem zunächst Cyanamid und daraus wahrscheinlich das bereits von Pelizzari dargestellte Guanazol[1]) entsteht. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ CS \\ NH_2 \end{matrix} + N_2H_4, H_2O = CN.NH_2 + SH.N_2H_5 + H_2O.$$

Schwefelharnstoff — Cyanamid — Schwefeldiammonium.

Weitere Verbindungen von geschwefelten Kohlensäuren wurden noch nicht dargestellt. Wir haben noch einige Beobachtungen über das Hydrazidithiocarbonamid, $\begin{matrix} NH_2 \\ CS \\ NH \\ | \\ NH \\ CS \\ NH_2 \end{matrix}$ angestellt. Dieser Körper ist inzwischen schon von anderer Seite beobachtet worden.[2])

In folgender Tabelle geben wir eine Uebersicht über die bisher dargestellten Hydrazinderivate der Kohlensäure und geschwefelten Kohlensäure.

---

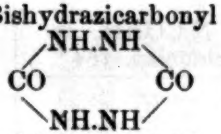
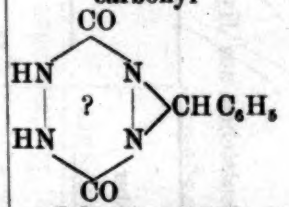
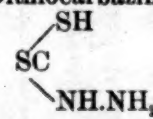
[1]) Gazz. chim. 1894. 491.

[2]) Ber. 26, 2877.

Uebersicht über die Hydrazide der Kohlensäure und geschwefelten Kohlensäure.

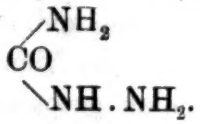
			Verhalt. gegen Säuren oder Alkalien	Verhalt. beim Kochen mit Säuren oder Alkalien	Verhalten gegen salpetrige Säure	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Verbindungen mit Benzaldehyd
Die Hydrazide entstehen aus Hydrazinhydrat	und Harnstoff	Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid) $CO(NH.NH_2)(NH)$ Schmelzp. 96°	Base bildet mit 1 Mol. Säure Salze	leicht gespalten	Carbaminsäureazid $CO(NH_2)(N_3)$ Schmelzp. 97°	zerstört	Benzalsemicarbazid $CO(NH_2)(NH.N:CH.C_6H_5)$ Schmelzp. 214°
		Hydrazicarbonamid $NH(CO.NH_2).NH.CO.NH_2$ Schmelzp. 245°	neutral	ziemlich leicht gespalten	Carbaminsäureazid	Azocarbonamid $N.CONH_2 \parallel N.CONH_2$ Schmelzp. 184°	—
	und Kohlensäureester	Carbohydrazid $CO(NH.NH_2)_2$ Schmelzp. 152°	starke Base, bildet mit 1 u. 2 Mol. Säure Salze	ziemlich leicht gespalten	Carbazid $CO(N_3)_2$ Schmelzp. ?	zerstört	Dibenzalcarbohydrazid $CO(NH.N:CH.C_6H_5)_2$ Schmelzp. 189°
		Carbohydrazinsäureester $CO(NHNH_2)(OCH_3)$ bisher nicht erhalten	?	?	Stickstoffkohlenmethylester $CO(N_3)(OCH_3)$ Sdep. 101°—103°	?	?

Uebersicht über die Hydrazide der Kohlensäure und geschwefelten Kohlensäure.
(Fortsetzung.)

			Verhalt. gegen Säuren oder Alkalien	Verhalt. beim Kochen mit Säuren oder Alkalien	Verhalten gegen salpetrige Säure	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Verbindungen mit Benzaldehyd
Die Hydrazide entstehen aus Hydrazinhydrat	und Chlorkohlensäureester	Hydrazicarbonester $NH.CO_2C_2H_5$ $NH\ CO_2C_2H_5$ Schmelzp. 130°	neutral	schwierig gespalten	—	Azocarbonester $N.CO_2C_2H_5$ $N.CO_2C_2H_5$ flüssig	—
		Bishydrazicarbonyl  Schmelzp. 270°	starke Säure: bildet mit Alkalien Salze	sehr schwierig gespalten	zerstört	zerstört	Benzalbishydrazicarbonyl  Schmelzp. 253°
	und Schwefelkohlenstoff	Dithiocarbazinsäure 	Säure: bildet mit Alkalien Salze	sehr leicht gespalten	zerstört	zerstört	—

Harnstoff und Hydrazinhydrat.

Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid).[1])



Zur Darstellung des Semicarbazids erhitzt man molekulare Mengen von Harnstoff und Hydrazinhydrat im Rohr während 20 Stunden auf 100°. Die Röhren zeigen beim Oeffnen sehr geringen Druck und enthalten eine Krystallmasse, welche dem Harnstoff ähnlich sieht; man spült ihren Inhalt mit Wasser in eine Porzellanschale und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Den zähflüssigen Rückstand bringt man in einen Exsiccator über Schwefelsäure, wo derselbe bald zu einer weissen Krystallmasse erstarrt; diese wird zur Entfernung des noch anhaftenden Hydrazinhydrats auf einen Thonteller gebracht und, nachdem sie vollkommen trocken geworden ist, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt; hierbei bleiben kleine Mengen Hydrazidicarbonamid ungelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Semicarbazid in farblosen, sechsseitigen Prismen, welche bei 96° schmelzen.

1. 0,2333 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1331 Grm. CO_2 und 0,1370 Grm. H_2O; entsprechend 0,0363 Grm. C und 0,01522 Grm. H.

0,0815 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 48,1 Ccm. N bei 19,6° und 753 Mm.; entsprechend 0,04533 Grm. N.

2. 0,1057 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 51,6 Ccm. N bei 14,0° und 747 Mm.; entsprechend 0,05951 Grm. N.

3. 0,1074 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 52,1 Ccm. N bei 14,8° und 743 Mm.; entsprechend 0,05961 Grm. N.

	Berechnet für CH_5N_3O:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C	12	16,00 C	15,56 % C	—	—
H_5	5	6,67 H	6,57 „ H	—	—
N_3	42	56,00 N	55,85 „ N	56,31 N	55,50 % N
O	16	21,33 O	22,02 „ O	—	—
M	75	100,00	100,00 %	—	—.

Semicarbazid löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Chloroform; seine Lösung reagirt neutral und reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silber-

[1]) Ber. 27, 55 u. ff.

lösung und Fehling'sche Lösung. Semicarbazid ist ein ziemlich unbeständiger Körper; denn schon beim Aufbewahren im trocknen Zustande verwandelt es sich langsam unter Hydrazinabspaltung in Hydrazidicarbonamid. Auch durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird es ziemlich leicht in Hydrazin, Kohlensäure und Ammoniak gespalten.

$$\begin{matrix} NH_2 \\ CO \\ NH.NH_2 \end{matrix} + H_2O = CO_2 + NH_3 + N_2H_4.$$

Salpetersaures Carbaminsäurehydrazid.[1])
(Semicarbazidnitrat.)

$$\begin{matrix} NH_2 \\ CO \\ NH.NH_2.HNO_3. \end{matrix}$$

Das Semicarbazidnitrat entsteht durch Abdampfen von Semicarbzid mit verdünnter Salpetersäure bei etwa 40°. Es bildet glänzende Tafeln, welche gegen 125° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser löst es sich sehr leicht mit stark saurer Reaction, schwieriger in heissem Alkohol, aus dem es beim Erkalten krystallisirt.

0,0993 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 34,8 Ccm. N bei 13,5° und 750 Mm.; entsprechend 0,04045 Grm. N.

Berechnet für $CH_5N_4O_4$:			Gefunden:
N_4	56	40,58 N	40,73 % N.

Salzsaures Carbaminsäurehydrazid, $\begin{matrix} NH_2 \\ CO \\ NH.NH_2,HCl, \end{matrix}$

entsteht in gleicher Weise wie Semicarbazidnitrat aus Semicarbazid und Salzsäure, es schmilzt bei 175° und ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich. Seine Lösung reagirt ebenfalls stark sauer.

Benzalsemicarbazid, $\begin{matrix} NH_2 \\ CO \\ NH.N:CH.C_6H_5. \end{matrix}$

Versetzt man die wässrige Lösung des Semicarbazids oder eines seiner Salze tropfenweise mit Benzaldehyd, so ent-

[1]) Eine genauere Beschreibung der Salze des Semicarbazids (und auch des Benzalsemicarbazids) findet sich bei Thiele, Ann. Chem. 283, 20 u. ff., welcher die Salze aus dem von ihm auf anderem Wege entdeckten Benzalsemicarbazid erhielt.

steht bei lebhaftem Schütteln der Lösung alsbald ein weisser, flockiger Niederschlag von Benzalsemicarbazid. Derselbe wird abgesaugt, getrocknet und aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,1158 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 24,2 Ccm. N bei 5,2° und 768 Mm.; entsprechend 0,02987 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_8N_3O$:		Gefunden:
N_3	42	25,77 N	25,78 % N.

Benzalsemicarbazid ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schwer löslich dagegen in Wasser, aus dem es in kleinen glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 214° krystallisirt.

Carbaminsäureazid[1]), $CO\begin{cases}NH_2\\N_3.\end{cases}$ [2])

In eine concentrirte wässrige Lösung von Carbaminsäurehydrazid leitet man gasförmige salpetrige Säure unter guter Eiskühlung bis zur Sättigung ein, man erkennt die Beendigung der Reaction an der Grünfärbung der Lösung. Es tritt bei diesem Process nur geringe Gasentwicklung ein. Die wässrige Lösung wird einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge vereinigt man, wäscht sie zwei oder drei Mal mit wenig Wasser und lässt sie im Vacuum über Kalihydrat verdunsten. Das zurückbleibende Carbaminsäureazid nimmt man nochmals in wenig trocknem Aether auf und verdunstet auch diese Lösung im Vacuum. Nach einigen Tagen wurde das so erhaltene Produkt analysirt.

0,2437 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1282 Grm. CO_2 und 0,0570 Grm. H_2O; entsprechend 0,03496 Grm. C und 0,00633 Grm. H.

0,1061 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 58,5 Ccm. N bei 15,0° und 770 Mm.; entsprechend 0,06925 Grm. N.

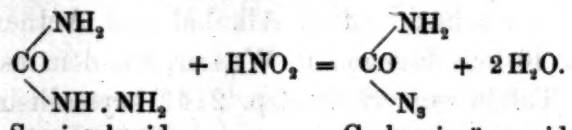
---

[1]) Von Thiele aus salzsaurem Semicarbazid dargestellt. Vergl. Ann. Chem. 283, 37.

[2]) Die zuerst von uns ausgesprochene Vermuthung Ber. 27, 56, dass dem Körper die Formel $CO\begin{cases}NH_2\\N:N.OH\end{cases}$ zukommt, hat sich nicht bestätigt. Das Nitrat $CO\begin{cases}NH_2\\NH.N_2.NO_3\end{cases}$ entsteht nicht durch Diazotiren von Semicarbazidnitrat.

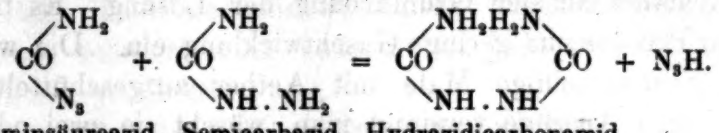
	Berechnet für CH_2N_4O:		Gefunden:
C	12	13,95 C	14,34 % C
H_2	2	2,33 H	2,59 „ H
N_4	56	65,12 N	65,26 „ N
O	16	18,60 O	17,81 „ O
M	86	100,00	100,00 % .

Die Bildung des Carbaminsäureazids lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Semicarbazid — Carbaminsäureazid.

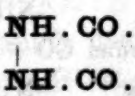
Hält man die angegebenen Bedingungen bei der Darstellung dieses Körpers nicht ein, so tritt im Verlaufe der Reaction plötzlich heftige Gasentwicklung ein und alles Carbaminsäurehydrazid geht in das schwer lösliche Hydrazidicarbonamid über, das sich aus der Lösung abscheidet. Die Entstehung des letzteren lässt sich nach folgender Gleichung erklären:



Carbaminsäureazid — Semicarbazid — Hydrazidicarbonamid.

Das Auftreten von Stickstoffwasserstoff konnte durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden.

Carbaminsäureazid krystallisirt in farblosen, derben Krystallen, welche bei 97° schmelzen. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie mit schwachem Knall. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte langsam in Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffwasserstoff; letzterer wurde durch Fällen mit Silbernitrat als Stickstoffsilber nachgewiesen. Beim Kochen der alkoholischen Lösung tritt keine Veränderung ein.

Hydrazidicarbonamid,  .[1])

Um Hydrazidicarbonamid aus Harnstoff zu erhalten, erhitzt man am besten 2 Mol. des letzteren mit 1 Mol. Hydrazin-

[1]) Ber. 27, 57.

hydrat im Rohr einige Stunden lang auf 130°. Die Röhren, in denen man die Reaction vor sich gehen lässt, enthalten unter Druck viel Ammoniak und neben Hydrazidicarbonamid nur wenig mit Ammoniak gesättigten Wassers. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist das Hydrazidcarbonamid rein; sein Schmelzpunkt liegt bei 245°—246°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1026 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 41,9 Ccm. N bei 14,0° und 756 Mm.; entsprechend 0,0489 Grm. N.

	Berechnet für $C_2H_6N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	47,46 N	47,66 % N.

Das Hydrazidicarbonamid zeigte alle von Thiele[1]) angegebenen Eigenschaften.

Zur weiteren Identificirung wurde dasselbe nach Thiele's[1]) Vorschrift mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, wobei das orangerothe Azodicarbonamid $\begin{matrix} N.CO.NH_2 \\ \| \\ N.CO.NH_2 \end{matrix}$ entstand.

0,0869 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,5 Ccm. N bei 14,5° und 767 Mm.; entsprechend 0,04207 Grm. N.

	Berechnet für $C_2H_4N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	48,28 N	48,43 % N.

Die Entstehung des Hydcazidicarbonamids aus Semicarbazid wurde bereits oben beschrieben.[2])

Kohlensäureester und Hydrazinhydrat.

Carbohydrazid, $CO(NH.NH_2)_2$.[3])

Zur Darstellung des Carbohydrazids diente folgendes Verfahren. Gleiche Moleküle Kohlensäureester und Hydrazinhydrat wurden im Rohr 2 Tage lang auf 100° erhitzt; die Röhren enthielten nach dem Erkalten eine weisse Krystallmasse, über der eine gleichmässig klare Flüssigkeit stand. Es empfiehlt sich bei dieser Reaction, in möglichst grossen Einschmelzröhren nicht mehr als 5 Grm. von jedem Componenten zu erhitzen, weil sonst die Einwirkung derselben auf einander

[1]) Ann. Chem. 270, 45 u. 271, 127.
[2]) Ber. 27, 57. [3]) Das. S. 57, 58.

ausserordentlich verlangsamt wird und nach zweitägigem Erhitzen noch unveränderter Kohlensäureester auf der Flüssigkeit schwimmt. Eine höhere Temperatur als 100° darf jedoch nicht angewandt werden, weil sich dann nur sehr wenig Carbohydrazid bildet. Den Inhalt der Einschmelzröhren spült man mit Wasser in Porzellanschalen, verdampft die Lösung, welche man eventuell vorher filtrirt, auf dem Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute betrug 60% der theoretischen.

0,2223 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1104 Grm. CO_2 und 0,1306 Grm. H_2O; entsprechend 0,03011 Grm. C und 0,01451 Grm. H.

0,0841 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 44,3 Ccm. N bei 15,3° und 770 Mm.; entsprechend 0,05246 Grm. N.

	Berechnet für CH_6N_4O:		Gefunden:
C	12	13,33 C	13,54 % C
H_6	6	6,66 H	6,53 „ H
N_4	56	65,22 N	65,38 „ N
O	16	14,79 O	14,55 „ O
M	90	100,00	100,00 % .

Carbohydrazid löst sich in Wasser mit schwach alkalischer Reaction, schwieriger in Alkohol, aus dem es in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 152° krystallisirt. In Aether, Benzol und Chloroform ist es nicht löslich. Es besitzt wie alle Säurehydrazide stark reducirende Eigenschaften; ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung reducirt es schon in der Kälte. Mit Mineralsäuren bildet das Carbohydrazid lösliche Salze; durch längeres Kochen mit Säuren oder Alkalien wird es jedoch in Kohlensäure und Hydrazin gespalten. Versetzt man seine heisse, alkoholische Lösung mit alkoholischer Jodlösung, so entsteht unter lebhafter Stickstoffentwicklung jodwasserstoffsaures Carbohydrazid $CO\begin{cases}NH.NH_2\\NH.NH_2,JH\end{cases}$; eine Vereinigung zweier Moleküle wie bei andern Hydraziden ein- und zweibasischer Säuren[1]) findet bei der Einwirkung des Jods nicht statt.

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 281.

Dibenzalcarbohydrazid, $CO(NH.N:CH.C_6H_5)_2$.

Schüttelt man die wässrige Lösung des Carbohydrazids mit Benzaldehyd, so scheidet sich alsbald ein flockiger, weisser Niederschlag ab, derselbe wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Seine Analyse zeigte, dass derselbe Dibenzalcarbohydrazid war, es treten also beide Hydrazinreste des Carbohydrazids mit Benzaldehyd im Sinne der Gleichung:

$$CO(NH.NH_2)_2 + 2\,O.CH.C_6H_5 = CO(NH.N:CH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$$

Carbohydrazid — Benzaldehyd — Dibenzalcarbohydrazid

in Reaction.

0,0953 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 19,8 Ccm. N bei 15,2° und 767 Mm.; entsprechend 0,01982 Grm. N.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O$:			Gefunden:
N_4	56	21,05 N	20,80 % N.

Dibenzalcarbohydrazid ist in Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln, welche bei 198° schmelzen.

Salzsaures Carbohydrazid, $CO(NH.NH_2.HCl)_2$.

Dampft man Carbohydrazid mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt das salzsaure Carbohydrazid als weisse Krystallmasse. Bequemer erhält man dieses Salz, wenn man zu der concentrirten wässrigen Lösung von Carbohydrazid viel concentrirte Salzsäure setzt. Dasselbe scheidet sich dann sofort in weissen Nadeln ab, welche bei 210° schmelzen. In reinem Wasser sind die Krystalle sehr leicht löslich, ihre Lösung reagirt stark sauer.

0,1929 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,3376 Grm. AgCl; entsprechend 0,08352 Grm. Cl.

Berechnet für $CH_8N_4OCl_2$:			Gefunden:
Cl_2	71	43,54 Cl	43,30 % Cl.

Das salpetersaure Carbohydrazid wurde nur als zähflüssige, sauer reagirende Masse erhalten.

Schwefelsaures Carbohydrazid, $CO(NH.NH_2)_2 + H_2SO_4$.

Versetzt man die wässrige Lösung des Carbohydrazids oder eines seiner Salze mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit das Sulfat des Carbohydrazids in glänzenden Krystallen ab. Dieselben bilden vierseitige Säulen, welche bei 218° unter Gasentwicklung schmelzen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, leicht dagegen in siedendem Wasser löslich sind.

0,2222 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit $BaCl_2$ gefällt, 0,2761 Grm $BaSO_4$; entsprechend 0,11613 Grm. H_2SO_4.

Berechnet für CH_6N_4O, H_2SO_4:			Gefunden:
H_2SO_4	98	52,13 SO_4H_2	52,26 % SO_4H_2.

Carbazid.[1])

(Stickstoffkohlenoxyd) $CO(N_3)_2$.

In die concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Carbohydrazid trägt man unter guter Eiskühlung langsam 2 Mol. Natriumnitrit ein. Es scheidet sich ein farbloses Oel aus der Flüssigkeit ab, welches schon beim Berühren mit dem Glasstabe äusserst heftig explodirt. Deshalb darf man nicht mehr, als 1 Grm. salzsaures Salz auf einmal verarbeiten und muss die wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen Aether überschichten, mit welchem man das Oel aufnimmt, sobald eine Abscheidung beginnt. Nachdem man alles Natriumnitrit eingetragen hat, giesst man den Aether ab und schüttelt die wässrige Lösung noch ein bis zwei Mal mit der gleichen Menge Aether aus. Die ätherischen Auszüge werden mit etwas Chlorcalcium getrocknet und dann bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder besser im Vacuum der Verdunstung überlassen. Es bleibt Stickstoffkohlenoxyd in langen, spiessigen Krystallen zurück, welche fest am Glase haften; dieselben besitzen einen durchdringenden, betäubenden Geruch, der an Stickstoffwasserstoff erinnert. Beim Abkratzen der Krystalle muss man sehr

[1]) Ber. 27, 2684.

vorsichtig sein, da das Stickstoffkohlenoxyd dabei fast regelmässig explodirt und muss, sobald man eine kleine Menge losgelöst hat, dieselbe entfernen. Die eintretenden Explosionen verlaufen mit ungemeiner Gewalt und bewirken stets eine Zerschmetterung des Glasgefässes, erstrecken sich aber nur auf einen ganz kleinen Theil der Substanz, so dass man von den Scherben des zertrümmerten Gefässes noch den grössten Theil des Carbazids gewinnen kann. Bei sehr hellem und warmem Wetter explodirt Stickstoffkohlenoxyd schon ohne jede äussere Veranlassung beim Verdunsten seiner Lösung.

Die Reaction zwischen salzsaurem Carbohydrazid und Natriumnitrit verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} \diagup NH.NH_2HCl \\ CO \\ \diagdown NH.NH_2HCl \end{matrix} + 2\,NaNO_2 = \begin{matrix} \diagup N_3 \\ CO \\ \diagdown N_3 \end{matrix} + 2\,NaCl + 4\,H_2O.$$

Salzsaures Carbohydrazid — Carbazid.

In Wasser, Alkohol und Aether löst sich Carbazid sehr leicht auf. Seine wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte langsam in Kohlensäure und Stickstoffwasserstoff. Die Lösungen in Alkohol und Aether verändern sich beim Erwärmen nicht, hinterlassen beim Verdunsten jedoch nur geringe Mengen Substanz, da sich dieselbe mit den Dämpfen des Lösungsmittels verflüchtigt.

Infolge der Flüchtigkeit und Gefährlichkeit war eine Analyse des Carbazids auf directem Wege nicht möglich. Zwar gelang es, zwei Mal in kleinen Mengen den Stickstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom direct zu ermitteln, doch die geringe Menge der anwendbaren Substanz die kleinen Explosionen im Rohr, namentlich aber die Flüchtigkeit des Körpers im Kohlensäurestrom verhinderten, dass die Zahlen einigermaassen genau ausfielen.

1. 0,0121 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 7,0 Ccm. N bei 14° und 760 Mm.; entsprechend 0,00810 Grm. N.

2. 0,0719 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 40,9 Ccm. N bei 14° und 760 Mm.; entsprechend 0,04810 Grm. N.

Berechnet für CN_6O:			Gefunden:	
			1.	2.
N_6	84	75,00 N	67 N	66,9 % N.

Die Zusammensetzung des Stickstoffkohlenoxyds wurde jedoch durch folgendes indirecte Verfahren ermittelt. Dasselbe beruht auf der Ueberlegung, dass Carbazid allen Stickstoff als Stickstoffwasserstoff beim Verseifen abspalten muss, und letzterer leicht durch Fällen mit Silbernitrat als Stickstoffsilber bestimmt werden kann.

0,2697 Grm. salzsaures Carbohydrazid wurden in 50 Ccm. Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Zur Vollendung der Reaction lässt man $^1/_2$ Stunde lang stehen; dann fügt man etwas mehr als die berechnete Menge reiner Natronlauge hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade; jetzt säuert man die Lösung schwach mit Essigsäure an und versetzt sie mit überschüssigem Silbernitrat. Nach eintägigem Stehen ist die Flüssigkeit klar, und der Niederschlag, welcher aus Stickstoffsilber und Chlorsilber besteht, wird abfiltrirt und mit viel kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filter bringt man noch feucht in einen glasirten Rose'schen Tiegel und verwandelt durch mehrmaliges Abdampfen mit Schwefelammonium nach Thiele das Stickstoffsilber in Schwefelsilber; das letztere wird im Wasserstoffstrom reducirt und gewogen. Das Gewicht desselben betrug 0,7131 Grm. Subtrahirt man davon das Gewicht des als Chlorsilber berechneten Silbers = 0,3575 Grm., so bleiben 0,3556 Grm., welche als Stickstoffsilber gefällt wurden. Daraus ergiebt sich der Stickstoffgehalt des Stickstoffkohlenoxyds zu 74,60 %. Berechnet für CON_6 75,00 % N.

Ein weiterer Beweis für die Constitution des Stickstoffkohlenoxyds wurde durch die Ueberführung desselben in Carbanilid erbracht. Zu diesem Zwecke versetzt man die bei der Darstellung erhaltene ätherische Lösung von Carbazid mit dem gleichen Volumen Alkohol, lässt sie auf die Hälfte eindunsten, und fügt dann eine alkoholische Lösung von überschüssigem Anilin hinzu. Die Flüssigkeit erhitzt man darauf 3 bis 4 Stunden lang am Rückflusskühler; beim Erkalten scheidet sich nun das Carbanilid, $CO(NH.C_6H_5)_2$, in langen, weissen Krystallen aus der alkoholischen Lösung aus; dieselben schmelzen bei 235°.

0,1464 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,3 Ccm. N bei 21,2° und 756 Mm.; entsprechend 0,01955 Grm. N.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:			Gefunden:
N_2	28	13,21 N	13,35 % N.

In dem Filtrat konnten Stickstoffwasserstoff und Anilin nachgewiesen werden.

Diacetylcarbohydrazid? $CO(NH.NH.CO.CH_3)_2$.

Carbohydrazid und Essigsäureanhydrid reagiren schon in der Kälte so heftig mit einander, dass letzteres ins Kochen geräth. Doch konnte nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids die Acetylverbindung auf keine Weise dauernd im festen Zustande erhalten werden. Dieselbe hinterblieb als zähflüssige Schmiere, welche in Wasser und Alkohol überaus löslich war. Aus der alkoholischen Lösung lässt sich zwar durch Zusatz von Aether ein fester Körper fällen, doch zerfloss derselbe schon im Exsiccator wieder. Infolge dessen musste auf eine Analyse dieser Verbindung verzichtet werden. Da jedoch ihre wässrige Lösung mit Benzaldehyd keine Fällung gab, ist sie sehr wahrscheinlich das Diacetylderivat des Carbohydrazids.

Methenylcarbohydrazid, $CO(NH.N=CH.NH)$.[1])

Methenylcarbohydrazid entsteht durch mehrstündiges Erhitzen molekularer Mengen von Carbohydrazid mit Orthoameisensäureester im Rohre auf 100°. Nach dem Erkalten spült man den Röhreninhalt in eine Porzellanschale und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2263 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1980 Grm. CO_2 und 0,0857 Grm. H_2O; entsprechend 0,0540 Grm. C und 0,00952 Grm. H.

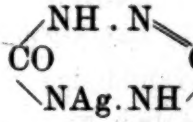
0,0735 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,6 Ccm. N bei 18,0° und 760 Mm.; entsprechend 0,04113 Grm. N.

	Berechnet für $C_2H_4N_4O$:		Gefunden:
C_2	24	24,00 C	23,87 % C
H_4	4	4,00 H	4,20 „ H
N_4	56	56,00 N	55,95 „ N
O	16	16,00 O	15,98 „ O
M	100	100,00	100,00 % .

Methenylcarbohydrazid ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, aus letzterem fällt es beim Erkalten krystallinisch aus. Seine Lösung reagirt neutral. Der Schmelzpunkt dieser

[1]) Ber. 27, 2685.

Verbindung liegt bei 181°. Methenylcarbohydrazid liefert keine Benzaldehydverbindung mehr und besitzt nur noch ganz schwach reducirende Eigenschaften: ammoniakalische Silberlösung wird nur bei längerem Kochen reducirt, in der Kälte entsteht vielmehr ein Silbersalz. Durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure wird die Verbindung zunächst in Carbohydrazid und Ameisensäure gespalten.

Methenylcarbohydrazidsilber, 

Versetzt man die wässrige Lösung von Methenylcarbohydrazid mit Silbernitrat, so fällt sofort ein Silbersalz aus. Um die Fällung vollständig zu machen, fügt man bis zur schwach alkalischen Reaction Ammoniak hinzu und säuert dann wieder eben mit Essigsäure an. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet Methenylcarbohydrazidsilber ein weisses, lichtbeständiges Pulver, welches sich in Säuren und Ammoniak leicht auflöst; aus der ammoniakalischen Lösung wird es durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure wieder gefällt.

0,1655 Grm. hinterliessen nach dem Eindampfen mit $(NH_4)_2S$ und Reduciren im H-Strom 0,0863 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2H_3N_4OAg$:		Gefunden:
Ag	108	52,17 Ag	52,15 % Ag.

Chlorkohlensäureester und Hydrazinhydrat.

Hydrazicarbonsäureester, $\begin{matrix} NH.CO_2.C_2H_5 \\ | \\ NH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$.[1])

Chlorkohlensäureester und Hydrazinhydrat wirken schon in der Kälte äusserst heftig aufeinander, so dass man die Reaction in alkoholischer Lösung vor sich gehen lassen muss. Zweckmässig verfährt man in folgender Weise. 11 Grm. Chlorkohlensäureäthylester werden mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols verdünnt und in einen mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben gebracht. Aus dem Tropftrichter lässt man 7,5 Grm. Hydrazinhydrat, welches vorher mit der doppelten Menge Alkohol verdünnt wurde, langsam zu fliessen. Jeder Tropfen bewirkt ein Aufspritzen

[1]) Ber. 27, 773.

der Flüssigkeit und die Abscheidung einer weissen Wolke von Hydrazinchlorhydrat. Sobald alles Hydrazin eingetragen ist, erwärmt man den Kolben zur Vollendung der Reaction $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade und giesst dann die klare, alkoholische Lösung von dem am Boden liegenden Hydrazinchlorhydrat ab. Die Lösung wird verdampft, und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der theoretischen.

0,2710 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4043 Grm. CO_2 und 0,1685 Grm. H_2O; entsprechend 0,11026 Grm. C und 0,01872 Grm. H.

0,0906 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,5 Ccm. N bei 14,0° und 760 Mm.; entsprechend 0,01471 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_4$:		Gefunden:
C_6	72	40,91 C	40,69 % C
H_{12}	12	6,71 H	6,91 „ H
N_2	28	15,91 N	16,23 „ N
O_4	64	36,47 O	36,17 „ O
M	176	100,00	100,00 % .

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung in Eisessig:

Angewandt 24,00 Grm. Eisessig.

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Eisessigs	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung d. Gefrierpunktes
I. 0,4991 Grm.	2,079	2,172°	1,745°	0,427°
II. 0,9509 Grm.	3,962	2,172°	1,370°	0,802°

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.
M	176	188	190

Hydrazicarbonsäureäthylester bildet grosse, farblose Prismen, welche bei 130° schmelzen und gegen 250° unter theilweiser Zersetzung destilliren; in kaltem Wasser sind dieselben schwer, in heissem leichter, in Alkohol oder Aether leicht löslich. Dieser Körper zeichnet sich durch seine grosse Beständigkeit aus. Alkalien und besonders Säuren greifen ihn nur sehr schwierig an, selbst nach vierstündigem Kochen mit starker Salzsäure war noch ein Theil des Esters unversehrt. Bei andauerndem Behandeln mit Säuren oder Alkalien wird

derselbe jedoch vollständig in Kohlensäure, Hydrazin und Alkohol gespalten:

$$\begin{matrix}NH.CO_2.C_2H_5\\ |\\ NH.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = N_2H_4 + 2CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Hydrazicarbonester.

Salze der Hydrazicarbonsäure konnten hierbei nicht erhalten werden.

Auch heisses concentrirtes Ammoniak ist ohne Wirkung auf diesen Ester; derselbe krystallisirte beim Erkalten unverändert wieder aus. Nur durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr konnte eine kleine Menge Hydrazidicarbonamid gewonnen werden.

Die reducirenden Eigenschaften der Verbindung sind ebenfalls nur schwach: Fehling'sche Lösung wird nur beim Kochen und ammoniakalische Silberlösung erst bei längerem Stehen reducirt. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzollösung bleibt der Ester unverändert. Eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Ebenso wenig wirkte salpetrige Säure in der Kälte ein, beim Erwärmen jedoch wurde die Lösung gelb gefärbt, was auf die Bildung geringer Mengen des Azocarbonesters schliessen liess.

Azocarbonsäureäthylester, $\begin{matrix}N.CO_2.C_2H_5\\ ||\\ N.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$.[1])

Azocarbonsäureester entsteht beim Behandeln des Hydrazicarbonesters mit conc. Salpetersäure. Hydrazicarbonester löst sich leicht in concentrirter reiner Salpetersäure auf. Zu dieser Lösung fügt man $^1/_{10}$ Volumen rothe rauchende Salpetersäure und lässt die Flüssigkeit unter Wasserkühlung einige Stunden lang stehen. Die anfangs farblose, oder schwach gelbliche Flüssigkeit färbt sich allmählich tiefdunkelgelb und beginnt rothe Gase zu entwickeln. Nach einiger Zeit wird sie trübe und trennt sich dann in zwei Schichten, von denen die obere aus dem dunkelgelben Azocarbonester besteht. Nach weiteren 1–2 Stunden hat die lebhafte Gasentwicklung nachgelassen. Man verdünnt nun mit viel Wasser, der Azocarbonester sinkt

[1]) Ber. 27, 774.

zu Boden und wird durch Ausschütteln mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird zunächst einige Male mit Wasser gewaschen, dann durch etwas Sodalösung von der Salpetersäure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet, im Vacuum abgedunstet, und das rückständige Oel im Vacuum fractionirt Gewöhnlich bleiben hierbei kleine Mengen Hydrazicarbonester zurück. Die Ausbeute beträgt 80% der theoretischen. Der Reactionsvorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{matrix} NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} + HNO_3 = \begin{matrix} N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \| \\ N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} + HNO_2 + H_2O.$$

Hydrazicarbonester — Azocarbonester.

1. 0,2076 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3140 Grm. CO_2 und 0,1072 Grm. H_2O; entsprechend 0,08564 Grm. C und 0,01191 Grm. H.

0,1490 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,2 Ccm. N bei 15,4° und 779 Mm.; entsprechend 0,02429 Grm. N.

2. 0,1409 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,1 Ccm. N bei 13,2° und 777 Mm.; entsprechend 0,02307 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_{10}N_2O_4$:		Gefunden: 1.	2.
C_6	72	41,38 C	41,25 % C	—
H_{10}	10	5,75 H	5,74 „ H	—
N_2	28	16,09 N	16,30 N	16,36 % N
O_4	64	36,78 O	36,71 % O	—
M	174	100,00	100,00 %	—.

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung bestimmt.

Angewandt 23,10 Grm. Benzol.

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Benzols	Gefrierpunkt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung
0,2201 Grm.	0,9528	3,290°	3,004°	0,286°
0,4560 Grm.	1,9740	3,290°	2,690°	0,600°
0,6891 Grm.	2,9831	3,290°	2,400°	0,890°

	Berechnet für $C_6H_{10}N_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M	174	167	164,5	168.

Azocarbonsäureäthylester bildet ein dunkelgelbes Oel, welches im Vacuum unzersetzt destillirt, und zwar unter 13 Mm.

Druck bei 106°. Auch mit Wasserdämpfen destillirt der Ester leicht über, doch wird hierbei ein Theil unter Rückbildung von Hydrazicarbonester zersetzt. Das gleiche Verhalten zeigt derselbe auch gegen verdünnte Säuren.

Im Gegensatze zum Hydrazicarbonester lässt sich der Azocarbonester äusserst leicht verseifen. Mit concentrirtem Ammoniak übergossen, verwandelt es sich unter lebhaftem Erhitzen in Azodicarbonamid. Das letztere ist identisch mit dem aus dem Hydrazidicarbonamid von Thiele[1]) erhaltenen.

0,1119 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 45,3 Ccm. N bei 13,0° und 762 Mm.; entsprechend 0,05368 Grm. N.

	Berechnet für $C_2H_4N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	48,28 N	48,00 % N.

Mit concentrirten Alkalien bildet der Azocarbonester unter starker Erwärmung Salze der Azocarbonsäure.[1]) Mit Hydrazinhydrat reagirt er unter Gasentwicklung mit explosionsartiger Heftigkeit, doch entsteht dabei kein Hydrazid, sondern der Azocarbonester wird zu Hydrazicarbonester reducirt.

Stickstoffkohlensäuremethylester, $N_3.CO_2.CH_3$.

Molekulare Mengen von Stickstoffammonium und Chlorkohlensäuremethylester wurden in absolut ätherischer Lösung zusammen auf dem Wasserbade gekocht. Nach 1 Stunde war der Geruch des Chlorkohlensäureesters verschwunden und das Stickstoffammonium in reines Chlorammonium verwandelt. Die ätherische Lösung wurde in ein Fractionskölbchen gebracht und im Wasserbade der Aether überdestillirt. Dann wurde in einem Metallbade weiter erhitzt, wobei zwischen 101° und 103° Stickstoffkohlensäuremethylester als wasserhelle Flüssigkeit überging. Beim Destilliren über freier Flamme trat zum Schluss Explosion des Dampfes ein. Das Destillat ergab beim Verseifen mit reiner Natronlauge fast chlorfreies Stickstoffnatrium.

Stickstoffkohlensäuremethylester ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 102° siedet. Er besitzt keinen besonders charakteristischen Geruch, bewirkt aber die für Stickwasserstoff eigenthümlichen unangenehmen Erscheinungen beim Einatmen in äusserst starkem Maasse. Ein Versuch, den Stickstoff als

[1]) Ann. Chem. 271, 127.

Stickstoffsilber zu bestimmen, missglückte, weil das Stickstoffsilber nach zweimaligem Abdampfen mit Schwefelammonium noch explodirte. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab annähernd den gesuchten Werth.

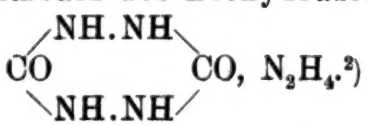
0,1308 Grm. gaben, mit CuO verbrannt[1]), bei 23° und 754 Mm. 59,8 Ccm. N; entsprechend 0,06683 Grm. N.

	Berechnet für $C_2H_3N_3O_2$:		Gefunden:
N_3	42	51,58 N	51,10 % N.

Stickstoffammonium oder Stickstoffsilber wirkten auf Chloressigester nach Tage langem Kochen in ätherischer Lösung noch nicht ein.

Hydrazicarbonester und Hydrazinhydrat,

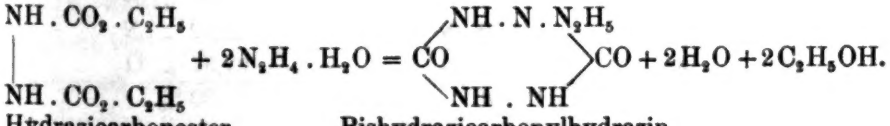
Diammoniumsalz des Bishydrazicarbonyls,



$CO(NH.NH)_2CO, N_2H_4$.[2])

Hydrazicarbonester und Hydrazinhydrat wirken in der Kälte und bei kurzem Erwärmen nicht auf einander. Erhitzt man aber 1 Mol. des Esters mit 2 Mol. Hydrazinhydrat im Rohre einige Stunden auf 100°, so ist das Rohr nach dem Erkalten mit Krystallen von Bishydrazicarbonyldiammonium erfüllt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser herausgespült und verdampft; den Rückstand krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um. Durch Zusatz von absolutem Alkohol zur Mutterlauge der ersten Krystallisation kann man noch eine weitere Menge reiner Substanz erhalten, doch beträgt die gesammte Ausbeute höchstens 45 %—50 % der theoretischen.

Die Bildung dieses Salzes erklärt sich nach folgender Gleichung:



$NH.CO_2.C_2H_5$ / $NH.CO_2.C_2H_5$ + $2N_2H_4.H_2O$ = $CO(NH.N.N_2H_5)_2CO$ + $2H_2O$ + $2C_2H_5OH$.

Hydrazicarbonester — Bishydrazicarbonylhydrazin.

0,2259 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1345 Grm. CO_2 und 0,1122 Grm. H_2O; entsprechend 0,03668 Grm. C und 0,01247 Grm. H.

0,1359 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 66,5 Ccm. N bei 18,0° und 763 Mm.; entsprechend 0,07713 Grm. N.

[1]) Nach der Methode dies. Journ. [2] **38**, 406 Anm.

[2]) Ber. **27**, 2684.

	Berechnet für $C_2H_8N_6O_2$:		Gefunden:
C_2	24	16,22 C	16,24 % C
H_8	8	5,41 H	5,52 „ H
N_6	84	56,76 N	56,75 „ N
O_2	32	21,61 O	21,49 „ O
M	148	100,00	100,00 %.

Das Hydrazinsalz des Bishydrazicarbonyls bildet seideglänzende, wahrscheinlich trikline Prismen, welche bei 197° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Durch verdünnte Säuren oder Benzaldehyd wird dieses Hydrazinsalz in das Hydrazinsalz der Säure, resp. in Benzalazin und Bishydrazicarbonyl gespalten.

Bishydrazicarbonyl (Diharnstoff)

[1])

Bishydrazicarbonyl wird aus seinem Hydrazinsalze erhalten, indem man letzteres mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade abdampft. Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von freiem Bishydrazicarbonyl und Hydrazinbichlorhydrat. Letzteres wird durch Waschen mit wenig kaltem Wasser entzogen, und das rohe Bishydrazicarbonyl aus Wasser umkrystallisirt.

0,1924 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1440 Grm. CO_2 und 0,0623 Grm. H_2O; entsprechend 0,039727 Grm. C und 0,00692 Grm. H.

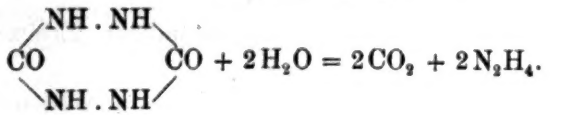
0,1868 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 78,7 Ccm. N bei 19,5° und 753 Mm.; entsprechend 0,09045 Grm. N.

	Berechnet für $C_2H_4N_4O_2$:		Gefunden:
C_2	24	20,69 C	20,41 % C
H_4	4	3,45 H	3,60 „ H
N_4	56	48,28 N	48,42 „ N
O_2	32	27,58 O	27,57 „ O
M	116	100,00	100,00 %.

Bishydrazicarbonyl krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten, monosymmetrischen Prismen, welche bei 270° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; seine Lösung besitzt stark saure Reaction.

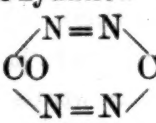
[1]) Ber. 27, 2684.

Gegen Säuren und Alkalien ist Bishydrazicarbonyl sehr beständig; eine Probe, welche mit starker Schwefelsäure (1 : 1) einen Tag lang im Wasserbade erhitzt worden war, war vollkommen unverändert geblieben. Erhitzt man aber diesen Körper mit Salzsäure im Rohr auf 150°, so wird er vollständig in Hydrazin und Kohlensäure gespalten:



$$\begin{matrix} & NH.NH & \\ CO & & CO \\ & NH.NH & \end{matrix} + 2H_2O = 2CO_2 + 2N_2H_4.$$

Gegen Oxydationsmittel ist Bishydrazicarbonyl ziemlich empfindlich. Am wenigsten energisch wirken Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, welche nur bei längerem Kochen reducirt werden. Durch Eisenchlorid jedoch, Salpetersäure, welche Stickoxyde enthält, Permanganat oder salpetrige Säure wird diese Verbindung schon in der Kälte zu einem gelb oder roth gefärbten Körper oxydirt, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung weiter zersetzt. Reine conc. Salpetersäure löst das Bishydrazicarbonyl in der Kälte unverändert auf; beim Erwärmen tritt jedoch plötzlich eine explosionsähnliche Entwicklung von Stickoxyden ein, wobei sich die Salpetersäure für einige Augenblicke purpurroth färbt; diese Färbung verschwindet aber sofort unter lebhafter Gasentwicklung. Alle diese Reactionen lassen vermuthen, dass bei der Oxydation des Bishydrazicarbonyls intermediär Bisazocarbonyl

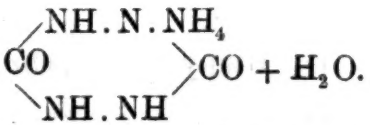


$$\begin{matrix} & N=N & \\ CO & & CO \\ & N=N & \end{matrix}$$

entsteht, welches sich aber sofort unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

In Folge seiner bereits erwähnten stark sauren Eigenschaften vermag Bishydrazicarbonyl mit Basen Salze zu bilden, von denen die der Alkalien leicht, die der Erdalkalien schwer und die der übrigen Metalle wenig oder gar nicht löslich sind.

Bishydrazicarbonylammonium,



$$\begin{matrix} & NH.N.NH_4 & \\ CO & & CO \\ & NH.NH & \end{matrix} + H_2O.$$

Durch Abdampfen der wässrigen Lösung von Bishydrazicarbonyl mit Ammoniak konnte kein Ammoniumsalz erhalten

werden. Um es darzustellen, löst man Bishydrazicarbonyl in möglichst wenig starkem Ammoniak unter gelindem Erwärmen auf und lässt die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten. Dabei scheidet sich das Salz in grossen, farblosen, wahrscheinlich triklinen Prismen aus.

0,1315 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 53,0 Ccm. N bei 19,0° und 762 Mm.; entsprechend 0,06110 Grm. N.

0,1870 Grm. verloren durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° 0,0423 Grm. $NH_3 + H_2O$.

Berechnet für $C_2H_8N_8O_3$:			Gefunden:
N_8	70	46,36 N	46,46 % N
NH_3+H_2O	35	23,18 NH_3+H_2O	22,62 „ NH_3+H_2O.

Das Ammoniumsalz löst sich in Wasser ziemlich leicht mit schwach alkalischer Reaction, beim Eindampfen der wässrigen Lösung bleibt freies Bishydrazicarbonyl zurück; ebenso wird es beim Erhitzen zerlegt.

Bishydrazicarbonylbaryum, $\left(\begin{matrix} & NH.N & \\ CO & & CO \\ & NH.NH & \end{matrix}\right)_2 Ba + 3H_2O$.

Versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung des Ammonium- oder Hydrazinsalzes des Bishydrazicarbonyls mit Baryumchloridlösung, so scheidet sich nach einiger Zeit das Baryumsalz in schönen Krystallen aus. Dieses Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, aus dem es sich gut umkrystallisiren lässt. Sein Krystallwasser verliert das Salz nur ausserordentlich schwierig; nach 12stündigem Erhitzen auf 150° betrug der Gewichtsverlust erst 6,19%, berechnet 12,83%. Deshalb wurde nur das Baryum, und zwar in drei auf verschiedenen Wegen erhalten Salzen, bestimmt.

1. 0,2738 Grm. gaben 0,1509 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,08873 Grm. Ba.
2. 0,2935 Grm. gaben 0,1625 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,09555 Grm. Ba.
3. 0,2004 Grm. gaben 0,1110 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,06531 Grm. Ba.

	Berechnet für $C_4H_6N_8O_4Ba+3H_2O$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
Ba	137	32,52 Ba	32,41	32,56	32,59 % Ba.

Bishydrazicarbonylsilber, $\begin{matrix} & NH.NAg & \\ CO & & CO. \\ & NH.NH & \end{matrix}$

Das Silbersalz des Bishydrazicarbonyls lässt sich aus dem Ammoniumsalz durch Fällen der wässrigen Lösung mit Silber-

nitrat darstellen. Aus der freien Säure wurde es folgendermassen erhalten:

Die heisse Lösung des Bishydrazicarbonyls wurde mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, dann eben mit Essigsäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Nach einstündigem Stehen hat sich das Silbersalz abgesetzt; dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,2107 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1018 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2H_3N_4O_2Ag$:		Gefunden:
Ag	108	48,42 Ag	48,31 % Ag.

Bishydrazicarbonylsilber bildet ein weisses, lichtbeständiges Pulver, welches sich in Salpetersäure und Ammoniak leicht auflöst. Beim Neutralisiren der Lösung fällt es wieder aus.

Benzalbishydrazicarbonyl, $\begin{matrix} NH.CO.N \\ NH.CO.N \end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_5$.

Lässt man die mit Benzaldehyd versetzte wässrige Lösung des Bishydrazicarbonyls unter öfterem Umschütteln einen Tag lang stehen, so scheidet sich allmählich die Benzaldehydverbindung als flockiger, weisser Niederschlag ab. Letzterer wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Analyse zeigte, dass nur 1 Mol. Benzaldehyd in Reaction getreten war.

0,1170 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,5 Ccm. N bei 16,3° und 760 Mm.; entsprechend 0,0320 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_8N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	27,45 N	27,35 N.

Benzalbishydrazicarbonyl löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser; aus letzterem krystallisirt es in Nadeln, welche unter dem Mikroskop als lange, vierseitige Prismen erscheinen und bei 253° schmelzen. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer und vermag noch, mit Silbernitrat versetzt, ein Silbersalz zu bilden.

Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat.

Dithiocarbazinsaures Diammonium[1]), $CS\begin{matrix} S.N_2H_5 \\ NH.NH_2 \end{matrix}$.

In ein mit Rückflusskühler versehenes Kölbchen bringt man etwas mehr als 1 Mol. nach Obach gereinigten Schwefel-

[1]) Ber. 27, 58.

kohlenstoff und trägt durch den Kühler langsam 2 Mol. Hydrazinhydrat ein. Beim Zusammentreffen beider Körper tritt lebhafte Erwärmung ein, welche durch Einstellen des Kölbchens in kaltes Wasser gemässigt wird. Nach dem Eintragen des Hydrazinhydrates lässt man zur Vollendung der Reaction noch eine Stunde lang stehen. Der Kolben ist nun mit einer gelblichen Krystallmasse erfüllt, welche durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit wird. Die abgepressten Krystalle bringt man zur vollständigen Reinigung auf einem Thonteller ins Vacuum. Nach einigen Tagen waren sie analysenrein.

Ist das bei dieser Reaction zur Verwendung kommende Hydrazinhydrat durch Kieselsäure oder andere Substanzen verunreinigt, so kann man dasselbe zweckmässig mit dem mehrfachen Volumen Alkohol verdünnen, die Lösung filtriren und dann auf Schwefelkohlenstoff einwirken lassen.

0,3380 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1030 Grm. CO_2 und 0,1743 Grm. H_2O; entsprechend 0,02809 Grm. C und 0,01937 Grm. H

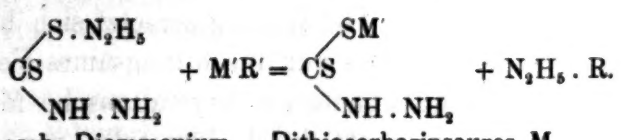
0,1162 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 38,7 Ccm. N bei 11,0° und 770 Mm.; entsprechend 0,04676 Grm. N.

0,2631 Grm. gaben nach Carius 0,8746 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,12012 Grm. S.

	Berechnet für $CS_2N_4H_8$:			Gefunden:
C	12	8,57	C	8,37 % C
S_2	64	5,71	H	5,73 „ H
N_4	56	40,00	N	40,24 „ N
H_8	8	45,72	S	45,66 „ S
M	140	100,00		100,00 %.

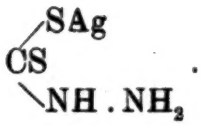
Dithiocarbazinsaures Diammonium bildet farblose Prismen, welche unter Zersetzung bei 124° schmelzen. In Wasser ist dieses Salz ziemlich leicht löslich, unlöslich aber in Aether und Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte langsam, beim Erwärmen jedoch sehr schnell unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldiammonium. Versetzt man die Lösung mit Mineralsäuren, so wird die Substanz zerstört; es scheidet sich Schwefelkohlenstoff als feine Trübung ab, während gleichzeitig Hydrazinsalze entstehen. Auch durch Schütteln mit Benzaldehyd wird alles Hydrazin als Benzalazin gefällt, indem der Körper völlig zersetzt wird.

Bringt man die Lösung des dithiocarbazinsauren Diammoniums mit Schwermetallsalzen zusammen, so entstehen sofort unlösliche Salze der Dithiocarbazinsäure nach folgendem Schema.



Dithiocarb. Diammonium Dithiocarbazinsaures M.

Im Filtrat wurde das Hydrazin als Benzalazin nachgewiesen. So leicht die Metallsalze der Dithiocarbazinsäure zu erhalten sind, so schwierig ist es, dieselben in ganz reinem Zustande zu gewinnen, da sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzen. Nur das Silbersalz konnte rein dargestellt werden.

Dithiocarbazinsaures Silber,  .

Zu der frisch bereiteten, mit Eis gekühlten Lösung von dithiocarbazinsaurem Diammonium bringt man etwas weniger als die berechnete Menge Silbernitrat. Der grünlich gelbe Niederschlag wird sofort abgesaugt, mit Wasser von 0° und darauf mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0,2288 Grm. hinterliessen nach dem Glühen im H-Strom 0,1142 Grm. Silber.

	Berechnet für $CS_2N_2H_3Ag$:		Gefunden:
Ag	108	50,23 Ag	49,91 % Ag.

Wie das Silbersalz sind auch die meisten anderen Schwermetallsalze gefärbt und im trocknen Zustande ziemlich beständig:

Nickelsalz braungelb, Kobaltsalz dunkelbraun, Uransalz purpurroth, Zinksalz weiss, Quecksilberoxydulsalz grauschwarz, Bleisalz weiss oder gelb, Platinsalz rothbraun.

Die freie Dithiocarbazinsäure konnte weder aus dem Diammoniumsalz durch Säuren oder Benzaldehyd, noch aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff erhalten werden. Statt ihrer entstanden stets Zersetzungsprodukte.

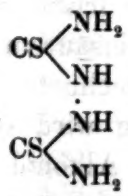
Rhodandiammonium, N_2H_5SCN.[1])

Man erhält dieses Salz durch Sättigen von Hydrazinhydrat mit Rhodanwasserstoffsäure, oder durch Umsetzung von Hydrazinsulfat mit Rhodanbaryum. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen, so dass man das Salz nur durch langsames Verdunsten erhalten kann. Die zurückbleibende krystallinische Masse von Rhodandiammonium ist noch durch Krystalle von Hydrazidithiocarbonamid verunreinigt. Man nimmt dieselbe in Alkohol auf, filtrirt von dem unlöslichen Hydrazidithiocarbonamid ab und lässt die Lösung im Vacuum verdunsten.

Rhodandiammonium krystallisirt aus Alkohol in farblosen, dünnen, undeutlich ausgebildeten Täfelchen, welche bei 80° schmelzen und ausserordentlich zerfliesslich sind. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und spalten mit Benzaldehyd in wässriger Lösung sofort Benzalazin ab.

0,1372 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 744 Mm. und 9° 54 Ccm. N; entsprechend 0,06356 Grm. N.

	Berechnet für N_2H_5SCN:		Gefunden:
N_3	42	46,15 N	46,33 % N.

Hydrazidithiocarbonamid,  .[1])

In reichlicher Menge erhält man diesen Körper durch Erhitzen einer Lösung von Rhodandiammonium im Rohre auf 100° während etwa 4—5 Stunden, oder einfacher durch Erhitzen molekularer Mengen von Diammoniumbichlorid und Rhodanammonium in conc. wässriger Lösung während 4—5 Stunden im Rohre auf 100°.

Nach dem Erkalten ist manchmal die Lösung vollständig klar; es scheiden sich aber alsdann bei Erschütterung zunächst feine Tröpfchen und dann massenhaft kleine, weisse Flocken aus. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich starker Druck und viel Schwefelwasserstoff entweicht.

---

[1]) Vergl. den theoretischen Theil dieser Abhandlung S. 462. Wir verdanken die nachstehenden Beobachtungen der Güte des Hrn. Dr. F. Schrader. Vergl. dessen Dissertation „Metalldoppelsalze des Diammoniums und Diamids" Kiel 1893.

Die Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

1. 0,1042 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 758 Mm. 32,2 Ccm. N; entsprechend 0,03896 Grm. N.

0,1164 Grm. gaben nach Carius 0,3614 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04967 Grm. S.

2. 0,0960 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 755 Mm. 29,8 Ccm. N; entsprechend 0,03586 Grm. N.

3. 0,1172 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36,8 Ccm. N bei 753 Mm. und 8°; entsprechend 0,04404 Grm. N.

	Berechnet für $C_2S_2N_4H_6$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
S_2	64	42,66 S	42,67 % S	—	—
N_4	56	37,34 N	37,39 N	37,35 N	37,57 % N.

Die Bildung des Hydrazidithiocarbamids aus Rhodandiammonium erfolgt, indem zunächst durch Umlagerung Thiosemicarbazid, $CS\begin{matrix}NH_2\\NHNH_2\end{matrix}$, entsteht. Dieses geht sofort unter Diamidabspaltung in die Biuretform, das Hydrazidithiocarbonamid über:

I. $CSN.N_2H_5 = CS\begin{matrix}NH_2\\NHNH_2\end{matrix}$

Rhodandiammonium — Thiosemicarbazid

II. $2\,CS\begin{matrix}NH_2\\NHNH_2\end{matrix} = CS\begin{matrix}NH_2\ H_2N\\NH\ .\ NH\end{matrix}CS.$

Thiosemicarbazid — Hydrazidithiocarbonamid.

Hydrazidithiocarbonamid krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen Prismen, welche bei 214°—215° schmelzen. Es löst sich in 418,5 Thln. Wasser von 23°.

22,4865 Grm. bei 23° gesättigter Lösung hinterliessen 0,0536 Grm. Substanz.

In heissem Wasser ist es leichter löslich.

Hydrazidithiocarbonamid verhält sich wie eine Säure. Seine wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid, Eisenchlorid, Silbernitrat, Bleiacetat gelbe, schwer lösliche Niederschläge, mit Kupfersulfat einen grünen, zersetzlichen Niederschlag. Es löst sich leicht in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung dissociirt beim Eindampfen. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 130°—140° entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung Diammoniumbichlorid.

Kiel, im Juli 1894.

Ueber die zusammengesetzten Metallbasen;

von

N. Kurnakow.

Zweite Abhandlung.

(Fortsetzung von Bd. 52, 177—192.)

Schon H. Rose[1]) wies bei Untersuchung der Verbindungen der wasserfreien Sauerstoffsalze und Chloride mit Ammoniak auf die grosse Aehnlichkeit der von ihm erhaltenen Körper und der Verbindungen derselben Salze mit Wasser hin. Der Hinweis auf ganz bestimmte Beziehungen unter den genannten Körpern kommt D. J. Mendelejew[2]) zu. Seiner Meinung nach giebt die Analogie zwischen den Metallammoniakverbindungen und den Salzen mit Krystallisationswasser nur eine Möglichkeit, auf die Menge Ammoniak zu schliessen, die von dem Salze zurückgehalten werden kann. An den Verbindungen des schwefelsauren Kupfers:

$CuSO_4 . 5H_2O$, $CuSO_4 . 4H_2O . NH_3$, $CuSO_4 . 3H_2O . 2NH_3$,
$CuSO_4 . 2H_2O . 3NH_3$, $CuSO_4 . H_2O . 4NH_3$, $CuSO_4 . 5NH_3$,

die dem allgemeinen Typus:

$$CuSO_4 . 5A$$

entsprechen, zeigte Mendelejew anschaulich die gegenseitige Vertretung von den Mol. Ammoniak und Wasser. Die durch J. Lutschak[3]) auf Vorschlag von Mendelejew ausgeführte Untersuchung der Verbindungen von Ammoniak mit organischen Zinksalzen deutet gleichfalls auf die Uebereinstimmung der in diesen Verbindungen enthaltenen Mengen Wasser und Ammoniak.

Es ist daher durchaus verständlich, dass wir unter den festen Salzhydraten nach ihren Eigenschaften gerade dieselben bei den Grenzgruppen unterscheiden können, entsprechend den-

---

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. 20, 163 (1830).

[2]) D. Mendelejew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 2, 91 (1870). Dieselben Anschauungen sind noch ausführlicher entwickelt in den „Grundzügen der Chemie", S. 702—703, 720—723 (5. Ausg.)

[3]) J. Lutschak, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 4, 28 (1872).

selben Typen, welche die Metallammoniakverbindungen charakterisiren.

Die erste Gruppe enthält die weniger beständigen Hydrate der Salze der Alkalien und alkalischen Erden, welche sog. Krystallisationswasser enthalten. Auf 1 Atom Haloïd oder einen einwerthigen Säurerest kommt auch hier die grösste Anzahl (bis 4, 5, 6 und mehr) Wassermoleküle, wie in folgenden Verbindungen:

$Ba(OH)_2 . 8H_2O$	$NaJ . 5H_2O$ [1])	$MgSO_4 . 12H_2O$ [3]).
$Sr(OH)_2 . 8H_2O$	$NaBr . 5H_2O$ [2])	
	$Na_2SO_4 . 10H_2O$	
	$Na_2SO_3 . 10H_2O$	
	$Na_2CO_3 . 10H_2O$	

Die meisten Hydrate der Haloïdmetalle der übrigen Gruppen des periodischen Systems enthalten gewöhnlich nicht mehr als 3 Mol. Wasser[4]); ein Beispiel bietet einer der am meisten verbreiteten Typen:

$$MCl_2 . 6H_2O,$$

wo M = Ca, Sr, Mg, Cr, Co u. a. Metalle.

Hierbei kann die absolute Menge Wasser pro Atom Metall bis zu 8, 9 und gar 12 Mol. steigen; ein solcher Gehalt lässt sich in folgenden Verbindungen beobachten:

$SnCl_4 . 8H_2O$ [5])	$CrFl_3 . 9H_2O$	$Th(NO_3)_4 . 12H_2O$ [6])
$ThCl_4 . 8H_2O$ [6])	$CeJ_3 . 9H_2O$ [8])	$M_2(S_2O_3)_3 . 24H_2O$
$Th(SO_4)_2 . 8H_2O$ [6])	$Cr(NO_3)_3 . 9H_2O$ [9])	M = Ce, La, Di.
$Th(SeO_3)_2 . 8H_2O$ [7])	$Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ [10])	

[1]) De Coppet, Ann. chim. [5] **30**, 546.

[2]) J. Panfilow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **1893**, 262.

[3]) Fritsche, Pogg. Ann. **42**, 577.

[4]) Eine grössere Anzahl Wassermoleküle lässt sich in den nicht den Alkali- oder Alkali-Erdmetallen angehörenden Haloïdsalzen ziemlich selten beobachten, z. B. $FeFl_3 . 8H_2O$ (Scheurer-Kestner). Viel häufiger finden sich derartige Beispiele unter den Salzen der Sauerstoffsäuren; hierher sind zu rechnen: $Hg(NO_3)_2 . 8H_2O$ (Regnault, Ditten) und die verschiedenen Vitriole $MSO_4 . 7H_2O$, in denen M = Fe, Mn, Cu u. a. Metalle.

[5]) Gerlach, Dingl. pol. Journ. **178**, 48; Jahresber. **1865**, 239.

[6]) Cleve, Bull. soc. chim. [2] **21**, 115; Jahresber. **1874**, 261.

[7]) Nilson, Researches on the salts of selenious acid, Upsala 1875, 112.

[8]) Lange, dies. Journ. **82**, 134.

[9]) Ordray, Sill. Amer. Journ. **9**, 30; Jahresber. **1850**, 313.

[10]) Ordray, Sill. Amer. Journ. **9**, 30; Scheurer-Kestner, Ann. chim. [3] **65**, 313.

$Al(NO_3)_3 . 9H_2O$ [1])
$Th(SO_4)_2 . 9H_2O$
$Th(SeO_4)_2 . 9H_2O$
$M(BrO_3)_3 . 9H_2O$
M = Ce, La, Y
$M_2(SO_4)_2 . 18H_2O$
M = Cr, Al.

Die angeführten Beispiele zeigen, dass die Anzahl Wassermoleküle im Allgemeinen mit der Anzahl der im Salze enthaltenen Säurereste wächst; hierbei sind die sauerstoffhaltenden Reste der Schwefelsäure, Salpetersäure, schwefligen Säure im Stande, mehr Wasser zu binden, als die Haloïde. Die Typen gewisser Hydrate sind etwas höher, als die der Metallammoniakverbindungen, doch hängt dieses, meiner Meinung nach, eher damit zusammen, dass erstere einstweilen viel mehr untersucht sind.

Die Existenz einer zweiten Endgruppe von Hydraten, die ihrem Charakter nach den beständigen Metallammoniaksalzen entsprechen, kann heute nicht mehr zweifelhaft erscheinen.

Die ausgezeichneten Arbeiten Jörgensen's[2]) haben gezeigt, dass in den dem allgemeinen Typus $MX_3 . 6A$ entsprechenden Roseoverbindungen des Kobalts, Chroms und Rhodiums

$$MX_3 . 4NH_3 . 2H_2O, \quad MX_3 . 5NH_3 . H_2O,$$

der Einfluss des Wassers auf die Beweglichkeit der Haloïde, resp. Säurereste, auf die Bildung von Doppelsalzen und auf andere Eigenschaften sich ganz analog äussert dem des Ammoniaks in den entsprechenden Luteosalzen:

$$MX_3 . 6NH_3.$$

In den Haloïdsalzen vom allgemeinen Typus $MX_3 . 6A$ befinden sich alle 3 Haloïdatome im beweglichen Zustande; im Einklange damit führen auch die in letzter Zeit von Werner und Miolati[3]) ausgeführten Bestimmungen der Leitfähigkeit von Lösungen der Luteo- und Roseosalze zu Grössen gleicher Ordnung. Angenäherte Beziehungen lassen sich beob-

---

[1]) Ordray, Sill. Amer. Journ. [2] 26, 203.

[2]) Jörgensen, dies. Journ. [2] 29, 409. Ueber das Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen.

[3]) Werner u. Miolati, Z. phys. Chem. 12, 42.

achten beim Uebergange von den wasserhaltigen Purpureotetramminverbindungen

$$MX_3 . 4NH_3 . H_2O \text{ (vom Typus } MX_3 . 5A)$$

zu den Pentamminsalzen:

$$MX_3 . 5NH_3.$$

In den beiden letzten Reihen befinden sich zwei Drittel von der ganzen Menge vorhandener Säurereste im activen Zustande; daher ist auch die molekulare Leitfähigkeit der Verbindungen $MX_3 . 5A$ ungefähr anderthalb Mal geringer als die der Pentaroseo- und Luteosalze. (Werner und Miolati.)

Aus den angeführten Daten ist zu schliessen, dass das in den Roseosalzen enthaltene Wasser tiefgehende Veränderungen in den Eigenschaften derselben bewirkt; seinem Charakter nach kann es dem sog. Constitutionswasser nahegestellt werden, welches viele Typen chemischer Verbindungen charakterisirt. Es ist zu bemerken, dass die Festigkeit, mit der dieses Wasser gebunden ist, ziemlich wechselnd erscheint. So spalten beispielsweise die Haloïd-Roseosalze schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab, während hingegen in den Purpureotetramminverbindungen, $MX_3 . 4NH_3 . H_2O$, die Wassermoleküle viel fester gebunden sind und erst durch die Einwirkung so energisch Wasser entziehender Mittel, wie Schwefelsäure, abgegeben werden.

Die angegebenen Beziehungen haben eine ziemlich grosse Bedeutung für das Verständniss der in Lösungen vor sich gehenden Erscheinungen, sie zeigen anschaulich, dass die Zunahme der chemischen Beweglichkeit der Säurereste (ihre sog. Jonisirung) mit den Hydratationsprocessen unlöslich verbunden ist. So erscheinen die Eigenschaften der Metallammoniakverbindungen als eines der Argumente für die Annahme, dass der Veränderung der Activität gelöster Körper ihre Vereinigung mit Wasser, die Bildung von Hydraten, vorausgeht.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die weitere Untersuchung der genannten Körper zur Aufklärung des Wesens der bisher noch räthselhaften Processe, die die Activität der Bestandtheile chemischer Verbindungen bestimmen, führen wird. Der Eintritt von Wasser oder Ammoniak in das zusammengesetzte Salz ertheilt dem intramolekularen Gebiet derselben eine grössere Beweglichkeit und für die Reaction günstigere Bedingungen. Der analoge Vorgang wird bei der Auflösung beobachtet.

Die Untersuchungen N. A. Menschutkin's[1]) zeigen klar, einen wie grossen Einfluss das Lösungsmittel auf die Schnelligkeit des Verlaufs einer Reaction ausübt. Zur Veränderung der Schnelligkeit des Vorganges der Wechselzersetzung können auch die verschiedenen Fälle ungleicher Wirkung der Haloïde und anderer Säuregruppen in den Salzen zusammengesetzter Basen gerechnet werden.

Weiterhin soll gezeigt werden, dass die Aenderung der Activität in engem Zusammenhange mit der Aenderung des Typus des sich bildenden Salzes steht.

Bei vollem Ersatz des Ammoniaks durch Wasser in den Roseosalzen lassen sich Hydrate erwarten, die ihrem Verhalten nach an die Metallammoniaksalze erinnern müssen. Die Anzahl solcher Körper war einstweilen ziemlich beschränkt. Als bekannteste Beispiele sind die violetten und grünen Hydrate der Chromoxydsalze zu nennen. Aus frisch bereiteter Lösung des grünen, krystallisirten Hydrates, $CrCl_3 . 6 H_2O$, schlägt Silbernitrat nur zwei Drittel des vorhandenen Chlors nieder (Peligot).[2])

Die Beobachtungen Jörgensen's[3]) zeigen, dass beim Stehen der Lösung das Chromsalz allmählich in die violette (oder grüne) Modification übergeht, in welcher bereits alles Chlor in der Kälte mit den Silbersalzen reagirt. Augenscheinlich haben wir es hier mit demselben Hydratationsprocess zu thun, der ziemlich deutlich beim Stehen von Lösungen der Purpureo-, Chrom- und Kobaltsalze zu beobachten ist, wie z. B. für $CoCl_3 . 5 NH_3$ und $CoCl_3 . 4 NH_3 . H_2O$, wobei dieselben in die entsprechenden Roseoverbindungen $CoCl_3 . 5 NH_3 . H_2O$ und $CoCl_3 . 4 NH_3 . 2 H_2O$ übergehen. Im Einklange damit ist nach Recoura[4]) die genannte Umwandlung von Wärmeentbindung

---

[1]) N. Menschutkin, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **19**, 642; **22**, 393.

[2]) Peligot, Ann. Chim. [3] **12**, 533; **14**, 240.

[3]) Jörgensen, dies. Journ. [2] **25**, 415.

[4]) Recoura, Recherches sur les chlorures de Chrome. Thèse, Paris 1886, 31. Recoura legt der grünen und grauen Modification des Chromchlorides die Zusammensetzung $CrCl_3 . 6 H_2O$ bei. Beide Isomere scheiden bei der Einwirkung von Aetznatron dasselbe Chromoxydhydrat aus, das bei unverzüglicher Auflösung in Salzsäure eine violette Lösung giebt. Eine solche Methode zur Bildung der violetten Chromsalze ent-

begleitet, nach Untersuchungen von A. W. Speransky[1]) und Marchetti[2]) aber von einem Wachsen der molekularen Leitfähigkeit und der Molekulardepression.

Eine vergleichende Untersuchung des Einflusses der Hydratation auf die Löslichkeit der Salze in Wasser[3]) zeigt, dass in den weitaus meisten Fällen der Austritt von Constitutionswasser von einer Verminderung der Löslichkeit begleitet ist, weshalb die Hydrate gewöhnlich löslicher erscheinen, als die entsprechenden anhydrischen Formen. Der Austritt sogenannten Krystallwassers ruft Veränderungen nach der entgegengesetzten Richtung hervor.

Diesen Umstand als Merkmal benutzend, fand ich, dass die Constitutionswasser enthaltenden Salzhydrate keine Seltenheit unter den mineralischen Verbindungen bilden. Besonders charakteristisch sind die Beziehungen der Haloïdsalze des Chroms, Iridiums, Rhodiums und Palladiums, die in Form der Hydrate:

---

spricht vollständig der Darstellung von Roseosalzen durch Einwirkung von Ammoniak und Alkalien auf Lösungen der entsprechenden Purpureoverbindungen. Die Isomerie des grünen und violetten Hydrates des Chromchlorides bietet Erscheinungen derselben Ordnung, wie sie in den isomeren Kobaltverbindungen beobachtet werden:

im grünen Salze, $CoCl_3 . 4NH_3 . H_2O$, der Praseoreihe,
im violetten Salze, $CoCl_3 . 4NH_3 . H_2O$, der Purpureotetramminreihe.

Aus der ersten Verbindung fällt Silbersalpeter ein Drittel, aus der zweiten zwei Drittel des darin enthaltenen Chlors. Aehnlich den Chromhydraten sind beide Reihen durch gegenseitige Uebergänge verbunden. Die gewöhnlich nicht krystallisirten grünen Chromsalze entsprechen nach Recoura einer besonderen Modification des Chromoxydes, die mit nur zwei anstatt drei Aequivalenten Säure sich zu verbinden fähig ist. Letztere Verbindungen besitzen gleichfalls ihre Analoga in Gestalt oben erwähnter Erythro- und Rhodosalze, $Cr_2 . (OH)X_3 . 10NH_3$. In der Platinreihe sind ihnen die Salze von Rajerski und Gerhardt analog:

$$Pt(OH)X_3 . 4NH_3, \qquad Pt(OH)_2X_2 . 4NH_3.$$

In allen diesen Körpern lassen sich die Hydroxylgruppen nur sehr schwierig gegen Säurereste austauschen.

[1]) A. W. Speransky, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. [2] 1, 1893.
[2]) Marchetti, Atti di R. Acc. di Lincei, 1892, 1 Sem., 215—217; Ber. 25, 719 (Ref.).
[3]) N. Kurnakow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 24, 629 (1892).

$CrCl_3 . 6H_2O$ (Peligot),
$CrBr_3 . 6H_2O$ (Recoura),
$JrCl_3 . 4H_2O$ (Claus),
$RhCl_3 . 4H_2O$ (Claus),
$PdCl_2 . 2H_2O$ (Kane),

in Wasser leicht löslich sind, während sie im wasserfreien Zustande unlösliche und chemisch träge Körper darstellen.[1])

Eine analoge Veränderung der Löslichkeit tritt recht deutlich hervor in den Sulfaten:

$RSO_4 . nH_2O$, wo R = Mg, Zn, Cd, Co, Ni,
$R_2(SO_4)_3 . nH_2O$, wo R = Fe, Cr, Rh.

Die niederen Hydrate und wasserfreien Salze dieser Metalle sind entweder ganz unlöslich, oder doch sehr wenig löslich in Wasser. Die Ausscheidung des Constitutionswassers aus den Roseoverbindungen des Kobalts, Chroms, Iridiums, und der Uebergang derselben in Purpureosalze ist gleichfalls von einer Verminderung der Löslichkeit begleitet.

---

[1]) Es entbehrt nicht des Interesses, dass die oben bezüglich der Beständigkeit der Haloïdmetallammoniaksalze beider Endgruppen bemerkten Eigenthümlichkeiten sich bei den entsprechenden Hydraten wiederholen. Untersuchungen von De Coppet, Panfilow, Bogorodski u. Anderen zeigen unzweifelhaft, dass die Beständigkeit der verschiedenen Hydrate der Haloïdalkalien mit dem Atomgewicht des Haloïds, also beim Uebergange von den Chloriden zu den Bromiden und Jodiden, zunimmt. (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1893, Protok. der Sitzg. Nr. 4 u. Nr. 5). Als anschaulicher Beleg kann ein Vergleich der Schmelzpunkte dienen:

$LiCl . H_2O$	98°,	$NaBr . 2H_2O$	47,5°,	$NaBr . 5H_2O$	23,5°,
$LiBr . H_2O$	115°,	$NaJ . 2H_2O$	64,3°,	$NaJ . 5H_2O$	14,0°.

Zu demselben Resultat gelangte früher J. Schröder bei der vergleichenden Untersuchung der Löslichkeitscurven. (Ueber den Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit fester Körper, St. Petersburg, S. 30, 1891.) Analoge Beziehungen äussern sich auch bei den Erdalkalimetallen; so giebt beispielsweise Lescoeur (Ann. Chim. [6] 19, 533) folgende Grössen für die Dissociationsspannung an:

	Bei 20°
$SrCl_2 . 6H_2O$	5,6 Mm.
$SrBr_2 . 6H_2O$	1,7 Mm.

Soweit sich das vorhandene fragmentarische Material beurtheilen lässt, ändert sich die Beständigkeit der Hydrate der Platin-, Palladium-, Iridium-Haloïdsalze in umgekehrter Ordnung. Die Jodide erweisen sich als am wenigsten beständig und sind gewöhnlich im wasserfreien Zustande bekannt.

So äussert sich der Einfluss des Wassers auf die Eigenschaften der Salzhydrate am schärfsten für dieselben Metalle, welche beständigere Metallammoniaksalze geben. Natürlich ist es nicht als Zufall zu betrachten, dass die Metalle der sechsten bis achten Gruppe des periodischen Systems ihrer Fähigkeit nach, charakteristische und beständige Verbindungen einzugehen, in beiden Kategorien der zusammengesetzten Salze besonders hervortreten.

Nachdem wir uns mit den allgemeinen Eigenschaften der Derivate der Klasse der zusammengesetzten Basen bekannt gemacht haben, wollen wir die hauptsächlichsten theoretischen Vorstellungen bezüglich der Constitution der Verbindungen genannter Klasse durchgehen, über welche die heutige Wissenschaft verfügt.

Eingehender ist die Frage über die Constitution der Metallammoniaksalze durchgearbeitet. Allen diesbezüglich ausgesprochenen Anschauungen liegt die allgemeine Vorstellung von der Ungesättigtheit der in den Bestand eines zusammengesetzten Metallsalzes eintretenden Körper zu Grunde. Entsprechend der allgemeinen Formel

$$MX_m \cdot nNH_3$$

lässt sich diese Ungesättigtheit einerseits den Elementen des Ammoniaks, hauptsächlich dem Stickstoff zuschreiben, anderseits den Elementen des Metallsalzes, d. h. den Säuregruppen, z. B. den Haloïden, und endlich — dem Metall selbst. Daher sind in den Anschauungen über die Natur der zusammengesetzten Salze folgende drei grundlegende Gruppen zu unterscheiden:

I. Die Theorie des fünfwerthigen Stickstoffs oder die Ammoniumtheorie in ihren verschiedenen Formen (Graham, Hofmann, Schiff, Boedecker, Blomstrand, Cleve, Jörgensen).

II. Die Annahme der Ungesättigtheit der Haloïde und anderer Säuregruppen in den zusammengesetzten Salzen (Armstrong, Reychler); die Theorie der chemischen Formen (Flawitzky).

III. Die Vorstellung von den höheren Typen der Metallverbindungen (Mendelejeff); die Werner'sche Theorie.

Jede dieser theoretischen Vorstellungen erklärt einzelne Seiten des vorliegenden Gegenstandes und bietet uns einen Faden zum Fortschreiten im weiten Gebiete der zusammengesetzten Basen.

I. Am meisten ausgearbeitet und verbreitet erscheint die zuerst von Graham[1]) aufgestellte Ammoniumtheorie. Nach Ansicht des englischen Gelehrten sind die Vorgänge der Absorption von Ammoniak durch Salzsäure oder durch ein Metallsalz, wie z. B. $CuCl_2$, durchaus analog:

$$HCl + NH_3 = NH_4Cl.$$

$$CuCl_2 + 2NH_3 = (N_2H_6Cu)Cl_2.$$

Im zweiten Falle bildet sich das chlorwasserstoffsaure Salz des zusammengesetzten Ammoniums (Kupferammonium), in dem der Wasserstoff durch die äquivalente Menge Kupfer vertreten ist.

Viel schwieriger war die Existenz der Verbindungen mit einer grösseren Anzahl Ammoniakmoleküle zu erklären. Hofmann[2]) sprach die Vermuthung aus, auch diese Körper könnten als Ammoniumsalze betrachtet werden unter dem Zugeständniss einer wiederholten Vertretung des Wasserstoffs im Ammonium durch den Ammoniumcomplex NH_4; so erhielten beispielsweise das salzsaure Salz der ersten Reiset'schen Base $PtCl_2 . 4NH_3$ und die Verbindung $CuSO_4 . 4NH_3$ den Bau:

$$\left.\begin{matrix} H_4 \\ Pt \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2 = Pt(NH_2 . NH_4)_2Cl_2 ,$$

$$\left.\begin{matrix} H_4 \\ Cu \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} N_2SO_4 = Cu(NH_2 . NH_4)_2SO_4.$$

In der Folge nahm diese Anschauungsweise eine besondere Entwicklung und wurde auf die Kobalt- und andere Verbindungen angewandt in den theoretischen Arbeiten von Weltzien[3]), Schiff[4]), Kolbe[5]) und Anderen.

Jedoch erwies sich die Idee der Vertretung des Wasserstoffs im NH_4 durch Ammoniak und andere Radikale als den

[1]) In seinen „Elements of chemistry", 1840.
[2]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. **79**, 37 (1851).
[3]) Weltzien, Ann. Chem. **91**, 19; **100**, 108; **121**, 247.
[4]) H. Schiff, Ann. Chem. **123**, 1 (1862).
[5]) Kolbe u. Grimm, Ann. Chem. **99**, 88.

Thatsachen nicht entsprechend, da Beobachtungen von Anderson[1]) sowie von Cahours und Gal[2]) zeigten, dass die Metallsalze sich nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit tertiären Aminen (Pyridin, Picolin) und Phosphinen vereinigen, in denen bereits aller Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt ist. Später bestätigten vergleichende Untersuchungen von Jörgensen[3]), Hedin[4]) und Lang[5]) noch mehr die vollständige Analogie zwischen den Ammoniak- und Pyridinverbindungen.

Ausgehend von den Anschauungen Berzelius' nahm Blomstrand[6]) eine kettenförmige Bindung der Ammoniakmoleküle an und legte dem Salze der ersten Reiset'schen Base folgende Constitution bei:

$$Pt\begin{matrix}NH_3 . NH_3 . Cl\\NH_3\ \ NH_3 . Cl\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Pt\begin{matrix}a . a . Cl\\a . a . Cl\end{matrix}\ ^{7})$$

und dem aus diesem durch Austritt von Ammoniak entstehenden Salz der zweiten Reiset'schen Base:

$$Pt\begin{matrix}NH_3Cl\\NH_3Cl\end{matrix}.$$

Die aus ersteren beiden durch Einwirkung von Chlor dargestellten Verbindungen von Gros und Gerhardt erhielten die Formeln:

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}a . a . Cl\\a . a . Cl\end{matrix}, \qquad \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}a . Cl\\a . Cl\end{matrix}.$$

Der verschiedenen Stellung des Haloïds entsprach seine verschiedene Fähigkeit zu Reactionen; das unmittelbar an

[1]) Anderson, Ann. Chem. **96,** 199.

[2]) Cahours u. Gal, Compt. rend. **70,** 1381.

[3]) Jörgensen. Ueber die Constitution der Platinbasen, dies. Journ. [2] **33,** 489 (1886).

[4]) Hedin, Om pyridinens platinabases. Lund 1886, S. 1.

[5]) W. Lang, Ber. **21,** 1584.

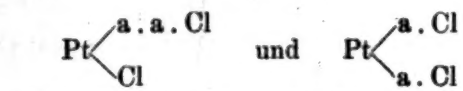
[6]) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 280, 312, 406—413. Früher noch nahm Boedecker eine analoge Vertheilung des Ammoniaks im Molekül des zusammengesetzten Metallammoniaksalzes an.

[7]) Der Kürze wegen ist in den folgenden Formeln nachstehende Bezeichnungsweise angenommen: NH_3 = a, C_5H_5N = p, $C_6H_5NH_2$ = an, $C_2H_4 . N_2H_4$ = en.

Platin gebundene Chlor äusserte dieselben Eigenschaften wie im $PtCl_2$ und ging schwierig Umsetzungen ein; das unter dem Einfluss basischer Ammoniakgruppen stehende Chlor äusserte die Eigenschaften eines an stark basisches Metall gebundenen Haloïds.

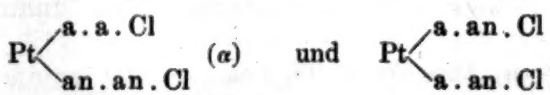
Der Constitution entsprechend schlug Blomstrand auch Veränderungen in der Gerhardt'schen Nomenclatur der Metallammoniaksalze vor. Körper mit einem, zwei, drei u. s. w. Mol. Ammoniak in der Kette erhielten die Bezeichnung Mono-, Di-, Triammin; so kam der ersten Reiset'schen Base der Name Platodiammin, der Gros'schen Base Platindiammin zu. Diese Bezeichnungen erscheinen noch gegenwärtig allgemein verbreitet.

Die Anschauungen Blomstrand's erklärten auf einfache und anschauliche Weise die am meisten hervortretenden Beziehungen der zusammengesetzten Basen und wurden bald von der Majorität der auf diesem Gebiete arbeitenden Chemiker adoptirt. Cleve[1]) zeigte, dass die Isomerie der von Reiset und Peyrone erhaltenen Verbindungen $PtCl_2 . 2NH_3$ leicht verständlich erscheint, wenn ihnen die Zusammensetzung beigelegt wird:

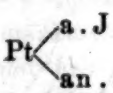


α-Salz (Peyrone) β-Salz (der zweiten Reiset'schen Base).

Nach den Beobachtungen des schwedischen Gelehrten vereinigen sich beide Salze mit Anilin zu isomeren Körpern:

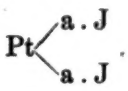


Die Constitution der Letzteren erhellte nach der Meinung von Cleve durch die Reactionen ihres Zerfalls beim Erwärmen mit einer Lösung von Jodkalium; das Derivat von Peyrone's Salz giebt hierbei die gemischte, Ammoniak und Anilin enthaltende Verbindung:

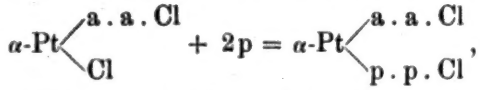


[1]) Siehe Cleve, On ammon. platinum bases, S. 15—64, 71—82.

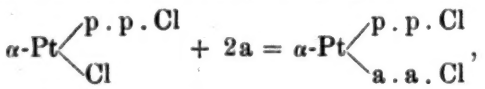
während das Produkt aus der zweiten Reiset'schen Base das aufgenommene Anilin abscheidet unter Bildung von



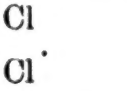
Die gegenseitigen Beziehungen der Isomeren vom Typus $PtCl_2 . 2A$ wurden späterhin von Jörgensen[1]) sehr eingehend untersucht. Bei der Addition von Pyridin zu α-$PtCl_2 . 2NH_3$:



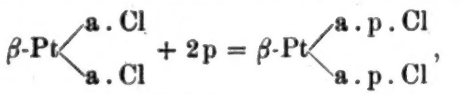
und von Ammoniak zu α-$PtCl_2 . 2C_5H_5N$:



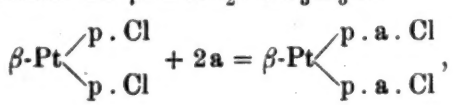
fand er die resultirenden Produkte identisch.

Beim Erwärmen mit Haloïdwasserstoffsäuren scheidet α-$PtCl_2 . 2NH_3 . 2C_5H_5N$ Pyridin und Ammoniak aus und giebt das gemischte Salz  .

Anderseits gab die Addition von Pyridin zu β-$PtCl_2 . 2NH_3$:



und von Ammoniak zu β-$PtCl_2 . 2C_5H_5N$:



zwei Salze, die sich unter einander identisch und mit den vorhergehenden isomer erwiesen. Beim Behandeln des β-$PtCl_2 . 2NH_3 . 2C_5H_5N$ mit Haloïdwasserstoffsäuren resultirt ein Gemenge der Verbindungen:

Dieselben Resultate liessen sich für das Aethylamin und die andern substituirten Amine beobachten. Es entsprechen somit den isomeren Ausgangskörpern gleichfalls isomere Additionsprodukte. Anderseits werden bei verschiedener Reihenfolge der Addition von Ammoniak und Pyridin zu $PtCl_2$ in

[1]) Jörgensen, dies. Journ. [2] 33, 496—501.

den Salzen von demselben Typus unter einander identische Verbindungen erhalten. Letzteres Resultat widerspricht der Theorie von Cleve-Blomstrand, nach welcher die Verbindungen:

$$\beta\text{-Pt}\begin{matrix}\text{a . p . Cl}\\ \text{a . p . Cl}\end{matrix} \quad \text{und} \quad \beta\text{-Pt}\begin{matrix}\text{p . a . Cl}\\ \text{p . a . Cl}\end{matrix}$$

augenscheinlich verschieden sein müssen.

Um die Forderungen der Theorie mit den Thatsachen in Einklang zu bringen, machte Jörgensen die Annahme, dass die Vereinigung von β-$PtCl_2 . 2A$ mit 2A in folgender Weise vor sich geht:

$$\text{Pt}\begin{matrix}\text{a . Cl}\\ \text{a . Cl}\end{matrix} + 2\text{p} = \text{Pt}\begin{matrix}\text{a . (p) . Cl}\\ \text{(p) . a . Cl}\end{matrix},$$

$$\text{Pt}\begin{matrix}\text{p . Cl}\\ \text{p . Cl}\end{matrix} + 2\text{a} = \text{Pt}\begin{matrix}\text{(a) . p . Cl}\\ \text{p . (a) . Cl}\end{matrix}.$$

Die entstandenen Körper sind identisch. Beim Zerfall von β-Pt . Cl_2 . 2a . 2p treten (die in Klammern gefassten) 2p und 2a aus, wobei β-$PtCl_2 . 2a$ und β-$PtCl_2 . 2p$ entstehen.

Für α-$PtCl_2 . 2A$ lässt Jörgensen dieselbe Ordnung der Addition bestehen, die von Cleve angenommen worden war, doch die Zersetzung von α-$PtCl_2 . 2NH_3 . 2C_5H_5N$ lässt er nach dem für die β-Salze gezeigten Typus vor sich gehen:

$$\text{Pt}\begin{matrix}\text{(a) . a . Cl}\\ \text{p . (p) . Cl}\end{matrix} = \text{Pt}\begin{matrix}\text{a . Cl}\\ \text{p . Cl}\end{matrix} + \text{p} + \text{a}.$$

Wir müssen gestehen, dass eine solche Erklärungsweise (besonders für die Reaction des Zerfalls) gekünstelt und wenig wahrscheinlich erscheint. Meiner Ansicht nach sprechen die von Jörgensen erhaltenen Resultate gegen die kettenförmige Lagerung der Ammoniakmoleküle in den Platinsalzen. Da die Reihenfolge des Eintritts der Amine auf die Eigenschaften der Verbindungen gleicher Reihe (z. B. α oder β) keinen Einfluss ausübt, so müssen wir schliessen, dass in den Verbindungen vom Typus

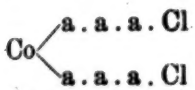
$$PtCl_2 . 4a$$

alle Moleküle Ammoniak und Amin sich in gleicher Lage gegen die Gruppe $PtCl_2$ befinden, wobei wahrscheinlich eine

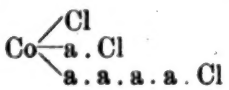
jede unter ihnen in unmittelbare Bindung mit dem Platin und dem Chlor tritt.

Gestützt auf die Arbeiten von Frémy[1]) drückte Blomstrand auch die Constitution der Metallammoniaksalze mit Hülfe von Formeln aus, die den oben für die Platinverbindungen angeführten nahe kommen. In der Folge erhielten die Anschauungen des schwedischen Chemikers eine bedeutende Entwicklung und Vervollständigung in den mustergültigen Untersuchungen Jörgensen's[2]) im Gebiete der zusammengesetzten Basen des Kobalts, Chroms und Rhodiums.

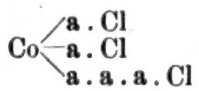
Für die Constitution der wichtigsten Salze dieser Gruppe proponirten Blomstrand und Jörgensen folgende Formeln:



Kobaltiaksalz des Oxyduls

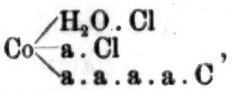


Purpureosalz

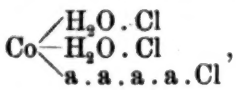


Luteosalz.

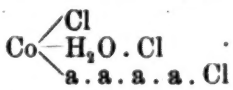
Bei der Vertretung des Ammoniaks durch Wasser entstehen die entsprechenden Roseo- und Purpureoverbindungen:



Penta-Roseosalz



Tetra-Roseosalz

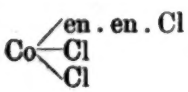


Tetra-Purpureosalz.

Durch die Annahme, dass die Activität nur in solchen Haloïdatomen auftritt, die durch Vermittlung von Ammoniak oder Wasser an das Metall gebunden sind, erklären Blomstrand und Jörgensen den Unterschied in den Functionen der Säurereste. Schwieriger erscheint der Fall der Isomerie der Praseo- und Violeo-Aethylendiaminverbindungen:

$$CoCl_3(C_2H_4 . N_2H_4)_2 ,$$

die einen beweglichen Säurerest und nach Jörgensen eine und dieselbe Constitution besitzen:



Den Unterschied zwischen den genannten Salzen erklärt derselbe durch Verschiedenheit der Affinitäten des dreiwerthigen

[1]) Frémy, Ann. Chim. [3] **35**, 257.

[2]) Jörgensen, Zur Theorie der Bildung der Chromammoniaksalze, dies. Journ. [2] **25**, 414. Ueber die Constitution der Kobalt- und anderer Basen, das. **41**, 429; **42**, 206; **45**, 260.

Kobalts. Diese Annahme erscheint jedoch heute ziemlich wenig wahrscheinlich; alle aus diesem Anlass von V. Meyer[1]), Michaelis[2]), Klinger[3]) und Anderen ausgeführten Untersuchungen über die Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors und Schwefels führten zu negativen Resultaten. Den Unterschied in den Affinitäten haben wir auf ungleiche Wirkungsweise der anwesenden Gruppen zurückzuführen.

Ueberhaupt ist zu bemerken, dass die der Theorie von Blomstrand entsprechende Vertheilung des Ammoniaks und Amins im Molekül des zusammengesetzten Salzes sich auf Voraussetzungen stützt, die ziemlich schwer einer unmittelbaren experimentellen Prüfung sich unterwerfen lassen.[4]) Oben sahen wir, dass in den Uebergangsverbindungen:

$$PtX_2 . 2NH_3 \quad \text{und} \quad CoX_3 . 3NH_3 ,$$

die ein Molekül Ammoniak pro Säurerest enthielten, das Auftreten der Activität sich verhältnissmässig wenig bemerkbar macht; indessen müssen die Säurereste hier unzweifelhaft dem Einfluss des eintretenden Ammoniaks unterliegen. Diese Verhältnisse zeigen, dass wir bei dem gegenwärtigen Stande der factischen Kenntnisse mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch andere Beziehungen zwischen der Vertheilung des Ammoniaks und der Beweglichkeit der Säurereste annehmen können ausser denen, die der Theorie Blomstrand's zu Grunde liegen. Halten wir beispielsweise diejenigen Säurereste für beweglicher, an die zwei oder mehr Moleküle Ammoniak (oder Wasser) gebunden sind, so erhalten wir für die Kobaltverbindungen folgende Constitutionsformeln:

$$Co\begin{cases} X\,2a \\ X\,2a \\ X\,2a \end{cases}, \qquad Co\begin{cases} X\,2a \\ X\,2a \\ XaH_2O \end{cases}, \qquad Co\begin{cases} X\,2a \\ X\,2a \\ Xa \end{cases}, \qquad Co\begin{cases} X\,2a \\ XaH_2O \\ Xa \end{cases}.$$

Luteosalz — 5-Roseosalz — 5-Purpureosalz — 4-Purpureosalz.

Für die Aethylendiaminverbindungen von der Zusammensetzung $CoX_3 . 2en$ sind mehrere Fälle möglich, so z. B.:

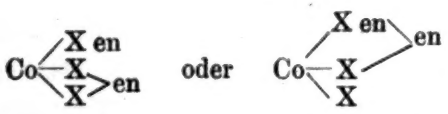
---

[1]) V. Meyer, Ber. **10**, 309, 961.

[2]) Michaelis, Ann. Chem. **207**, 193.

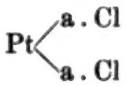
[3]) Klinger u. Massen, Ann. Chem. **243**, 193; **252**, 241.

[4]) Aus diesem Grunde hat die Vertheilung des Ammoniaks in den Luteo- und Roseosalzen mit der Zeit recht wesentliche Veränderungen erfahren. (Vergl. die anfänglichen Formeln Blomstrand's in „Chemie der Jetztzeit", S. 239).

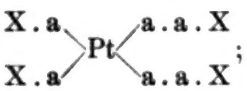


welche Verbindung dem Praseo- oder Violeosalz entspricht, ist einstweilen schwierig zu entscheiden.[1])

Die Platinsalze behalten ihre früheren Formeln bei, doch bietet sich in einigen Fällen eine andere Auslegung; so befinden sich beispielsweise im Salze der zweiten Reiset'schen Base

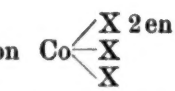


die Haloïdatome der neuen Annahme gemäss in wenig beweglichem Zustande, während die Theorie Blomstrand's das Umgekehrte fordert. Den einzigen mit dem genannten Schema nicht ganz übereinstimmenden Fall bieten die Verbindungen $PtX_4 . 6NH_3$, für welche Gerdes[2]) die Formel vorschlägt:



diese entspricht zwei beweglichen Säureresten, während die Beobachtungen von Werner und Miolati betreffs der Leitfähigkeit der Lösungen von $PtCl_4 . 6NH_3$ darauf deuten, dass alle 4 Haloïdatome als im activen Zustande befindlich anzunehmen sind. Ob diese Erscheinung im Zusammenhang mit dem Hydratationsprocess bei der Auflösung steht, oder aber hier irgend eine andere Beziehung zwischen der Beweglichkeit der Säurereste und der Anzahl basischer Gruppen anzunehmen ist (was sehr wohl möglich), bleibt weiteren Untersuchungen zu entscheiden überlassen.[3])

---

[1]) Die von Jörgensen vorgeschlagene Constitution  entspricht ganz ebenso einem Körper mit einem beweglichen Säurerest.

[2]) Gerdes, dies. Journ. [2] **26**, 257.

[3]) Andererseits führt die Zusammensetzung des Chlorplatinats $(PtCl_2 . 6NH_3)PtCl_6$ zur Annahme, dass in der Verbindung von Gerdes-Drechsel zwei der Chloratome von den übrigen verschieden sind. Bei der Gleichartigkeit der Eigenschaften aller 4 Haloïdatomsstände ist ein nach der Formel $(Pt . 6NH_3)\,2PtCl_6$ zusammengesetztes Chlorplatinat zu erwarten.

So giebt die Ammoniumtheorie eine vollkommen befriedigende Erklärung für den Vorgang der Vereinigung des Metallsalzes mit Ammoniak und des Verlustes der basischen Eigenschaften seitens des Letzteren. Ganz ebenso werden die Veränderungen der Functionen der Säurereste in Abhängigkeit von der angenommenen Vertheilung des Ammoniaks im Molekül verständlich. Als schwächere Seiten der Theorie in ihrem zeitgemässen Stadium sind anzusehen: a) die Erklärung der Isomerieerscheinungen; b) die kettenförmige Bindung der Ammoniakmoleküle unter einander (Blomstrand); c) die unbestimmten Angaben bezüglich der Menge Ammoniak, die vom Metallsalz zurückgehalten werden kann. Nach Blomstrand und Anderen befindet sich diese Menge in gewissem Zusammenhange mit der Anzahl der Affinitäten oder der Valenz des Metalls; doch erscheinen die Anzahl der Ammoniakmoleküle in der Kette und die Beständigkeit der letzteren selbst gleichsam als zufällige Factoren und werden nicht durch irgend welche andere wesentliche Ursachen bestimmt.

Grössere Aufmerksamkeit widmen die anderen Anschauungen diesem Gegenstande; diese stellen den unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Anzahl Ammoniak- (resp. Wasser)-moleküle und dem Typus des zusammengesetzten Salzes im Hinblick auf die Säurereste und das Metall fest.

II. Die Fähigkeit der Sauerstoff haltenden Säurereste, sich mit den Elementen des Wassers zu vereinigen, erscheint als längst bekannte Thatsache. Die hierbei resultirenden Derivate der höheren Formen, wie z. B.:

$$(HO)NO_2 + 2H_2O = N(OH)_5,$$
$$(HO)_2SO_2 + 2H_2O = S(OH)_6,$$
$$(HO)SO_3 + 3H_2O = S(HO)_7$$

lassen sich in vielen Hydraten und basischen Salzen beobachten.[1])

Der Zusammenhang unter den Typen der Hydrate und höheren Sauerstoffverbindungen der Elemente ist mit besonderer Consequenz von F. Flawitzky in seiner „Theorie der

[1]) D. J. Mendelejew, Grundzüge der Chemie, S. 201, 624.

chemischen Formen“ [1]) entwickelt worden. Dieser Autor betrachtet die Hydrate der Haloïdwasserstoffsäuren und ihrer Salze als Derivate der Ortho-Form vom Typus:

$$MCl + 3H_2O = MClH_3(OH)_3 = MX_7;$$

dieser entspricht einem siebenwerthigen Haloïd. Unter Annahme einer unmittelbaren Bindung zwischen den Haloïdatomen leitet Flawitzky in entsprechender Weise die Anzahl der Hydrate für die Haloïddoppelsalze her. Hierbei ergiebt sich die Möglichkeit der Bildung isomerer Formen, je nachdem ob das Wasser an nur eines der Haloïdatome gebunden ist (Hydrate erster Ordnung), oder an beide gleichzeitig (Hydrate zweiter Ordnung). Auf Grund angeführter Betrachtungen müssen wir schliessen, dass auf jedes Haloïdatom in den einfachen Salzen nicht mehr als 3 Mol. Wasser entfallen.[2]) Wie oben gezeigt, begegnen wir verhältnissmässig selten Verbindungen mit einer grösseren Anzahl Wassermoleküle, und zudem hauptsächlich unter den Haloïdsalzen der ersten Gruppe des periodischen Systems. Solche Verbindungen nennt Flawitzky Hydrate höherer Ordnung, wobei er annimmt, dass bei ihrer Bildung der Sauerstoff mit einer Valenz höher als 2, wie gewöhnlich angenommen wird, Theil hat. Seiner Stellung im periodischen System entsprechend muss der Sauerstoff als Analogon des Schwefels sechswerthig sein. Bei solcher Voraussetzung stellt das Wasser einen ungesättigten Körper dar, und auf jedes Atom Sauerstoff können in der Hydrorthoform und ihren Derivaten mindestens 2 Mol. Wasser hinzutreten.

Hiermit ist der Umstand in Verbindung zu bringen, dass die Reste der Jodsäure, Schwefelsäure und anderen an Sauerstoff reicheren Säuren sich gleichzeitig befähigt erweisen, eine möglichst grosse, den Gehalt in den Orthoformen bedeutend übersteigende Anzahl Wassermoleküle zurückzuhalten.

Anderseits hätten wir bei der Bildung der Verbindungen von Säuren, Salzen und freien Haloïden mit Aethern:

---

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 23, 117; 25, 243; dies. Journ. [2] 46, 57—85. F. Flawitzky, allgemeine oder anorganische Chemie, Kasan 1893, S. 294—296 (russ.).

[2]) Nach der Theorie von F. Flawitzky muss die maximale Menge Wasser in den gewöhnlichen Hydraten der Doppelsalze 5 Mol. auf je 2 Atome Halogen gleichkommen.

$HCl.(CH_3)_2O$ (Friedel),
$MX_m . n(C_2H_5)_2O$ (wo $n = 1, 2, 3$),
$Br_2 . (C_2H_5)_2O$ (Schützenberger),

die den Hydraten vollkommen analog sind, die wenig wahrscheinliche Dislocation der Methyl- und Aethylgruppen (vom Sauerstoff zum Haloïd) zuzugestehen.

Daher ist die Vorstellung von der höheren Valenz des Sauerstoffs nicht nur auf die letzteren Verbindungen auszudehnen, sondern auch auf die ganze Gruppe der Hydrate überhaupt. Versuche nach dieser Richtung wurden schon früher unternommen von Friedel[1]) und Wurtz[2]) für die Salze mit Krystallisationswasser und von Jörgensen[3]) bezüglich des Constitutionswassers der Roseoverbindungen. Genannte Autoren nehmen die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs an.

Analoge Betrachtungen wurden auch auf die Metallammoniaksalze ausgedehnt. Reychler[4]) und Mendelejew[5]) betrachten die Verbindungen von $AgNO_3$, $AgC_2H_3O_2$ und NH_4NO_3 mit NH_3 als amidähnliche Körper, die den höheren Hydraten der Salpetersäure und Essigsäure entsprechen. So lässt sich beispielsweise die Verbindung $NH_4NO_3 . NH_3$ hergeleitet denken nach der allgemeinen Reaction der Bildung von Amiden aus Ammoniaksalzen:

$$NO(OH)(ONH_4)_2 - H_2O = NO(OH)(ONH_4)NH_2 = NH_4NO_3 . NH_3.$$

Auf ähnliche Weise können die Produkte der Addition von Ammoniak zu den Haloïdsalzen hergeleitet werden von den entsprechenden Hydraten vermittelst Ersetzung des Hydroxyls OH durch die Amidgruppe NH_2:

$$MCl + 3H_2O = M . Cl . H_3(OH)_3,$$
$$MCl + 3NH_3 = M . Cl . H_3(NH_2)_3.$$

Jedoch die Annahme des dreiwerthigen Stickstoffs und der Amidgruppe in den Metallammoniaksalzen stimmt mit den

---

[1]) Friedel, Ueber eine Verbindung von Methyloxyd mit Salzsäure, Bull. 24, 160, 241.

[2]) Wurtz, La théorie atomique, 2. edition, p. 243—244 (Bemerkungen über das Krystallisationswasser und über die Constitution der Doppelsalze).

[3]) Jörgensen, dies. Journ. [2] 29, 419.

[4]) Reychler, Ber. 16, 990, 2420, 2425; 17, 41.

[5]) D. Mendelejew, Zur Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 22, 509—510.

uns zur Verfügung stehenden Thatsachen schlecht überein. Die Existenz der Verbindungen mit Pyridin und anderen tertiären Aminen, welche in den geringsten Einzelheiten die Eigenschaften der reinen Ammoniakderivate wiederkehren lassen, erscheint als directer Widerspruch gegen eine solche Annahme. Wie bekannt, werden alle Eigenschaften genannter Verbindungen ziemlich leicht verständlich, wenn wir sie als Ammoniumsalze betrachten.

Nehmen wir die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs an, so machen wir ein Zugeständniss, augenscheinlich vollkommen äquivalent der Hypothese von der höheren Valenz des Sauerstoffs in den Hydraten.

Die Veränderung im Typus des Haloïds (oder Säurerests) muss sich in entsprechender Wandlung seiner Eigenschaften kundgeben. Die vorhandenen Daten zeigen, dass genannte Wandlung sich thatsächlich in vielen Fällen beobachten lässt. Oben sahen wir, dass die Reactionen der Haloïde in den Metallsalzen sich stufenweise ändern, wenn wir von den anhydrischen Formen zu den höchsten Typen der Hydrate oder Ammoniakverbindungen fortschreiten. Wenn die Unterschiede in den Reactionen der Metalle bei verschiedenen Oxydationsstufen gewöhnlich einer Aenderung im Typus des Metallsalzes in Bezug auf das Metall zugeschrieben werden, so erscheint die Annahme nicht mehr als natürlich, dass der Unterschied in den Functionen der Haloïde bei verschiedenem Grade der Hydratation von entsprechender Aenderung im Typus der Hydrate bezüglich des Haloïds abhängig ist.

Besonders charakteristisch erscheint in dieser Beziehung der von Gladstone[1]) gefundene Unterschied zwischen der Molekularrefraction der Haloïde in den mineralischen und organischen Verbindungen.

	Anorg. Salze:	Organ. Verbind.:	Differenz:
Cl	10,7	9,9	0,8
Br	17,0	15,3	1,7
J	27,2	24,5	2,7.

Die Werthe für das Lichtbrechungsvermögen der Haloïde in den anorganischen Salzen bilden ein Mittel aus den bei

[1]) Gladstone, Philos. Trans. of the R. Soc. 160, Part. I, 21–24 (1870).

der Untersuchung der Salze in wässriger Lösung erhaltenen Grössen.

Hieraus folgt, dass die Haloïde im „hydratisirten" Zustande eine bedeutend grössere Molekularrefraction besitzen als dieselben an Kohlenstoff, Phosphor oder Schwefel gebundenen Elemente.[1]) Zu letzterer Gruppe sind aller Wahrscheinlichkeit nach zu rechnen die wasserfreien Haloïdsalze der schweren Metalle (Cr, Jr, Pt, Rh, Sn), welche in vieler Hinsicht an die sauren Haloïdanhydride erinnern und Haloïdatome enthalten, die schwierig in Wechselzersetzung mit den Silbersalzen treten.[2])

Mit dem Wechsel des Typus sind auch einige sonstige Aenderungen in den Eigenschaften der Haloïde (oder Säurereste) bei der Vereinigung der Salze mit Ammoniak in Zusammenhang zu bringen, so z. B. die Aenderung der Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden und chemische Wechselwirkung einzugehen.

Für die Doppelsalze wurde schon lange vorausgesetzt, dass die Säurereste die verbindenden Theile, gleichsam den Cement der zusammengesetzten Verbindung bilden (Blomstrand).[3]) Zog man die unzweifelhafte Analogie in der Con-

---

[1]) Le Blanc bringt den angedeuteten Unterschied in den Refractionsäquivalenten in Abhängigkeit von der electrolytischen Dissociation der Haloïdsalze im gelösten Zustande (Z. phys. Chem. 4, 559).

Aller Wahrscheinlichkeit nach müssen Aenderungen im Zustande des Sauerstoffs bei der Hydratation gleichfalls von Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen der Hydrate sein.

[2]) Analoge Aenderungen in der Refraction (im umgekehrten Sinne) äussern sich auch für die Säurereste NO_3 und SO_4 beim Vergleich des Schwefelsäure- und Salpetersäure-Ester mit den entsprechenden anorganischen Salzen (in Lösung).

[3]) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 334; Ira Remsen, Am. Chem. J. 11, 291. Die Theilnahme der Säuregruppen bei der Bildung zusammengesetzter Salze liegt gleichfalls den Vorstellungen Armstrong's über die Constitution genannter Körper zu Grunde. Dieser Autor nimmt an, die sog. Molekularverbindungen bilden sich durch gegenseitige Anziehung der in den Atomverbindungen enthaltenen sauren Elemente. Armstrong vergleicht die zusammengesetzten Salze mit den Verbindungen der ungesättigten Moleküle, z. B. $C_nH_{2n+1}.CH=CH_2$, in denen die Radicale C_nH_{2n+1} am Vorgang der Vereinigung keinen Antheil nehmen und daher den Metallen in den mineralischen Molekülen gleich-

stitution der Sauerstoff- und Haloïdsalze in Betracht, so musste man in letzteren die Haloïde zwei- und dreiwerthig annehmen, wie solches aus folgenden Formeln ersichtlich:

Die von Flawitzky entwickelten theoretischen Anschauungen constatiren die nahen genetischen Beziehungen zwischen den beiden äussersten Gruppen der zusammengesetzten Salze — den Derivaten der zusammengesetzten Basen und den Doppelsalzen unter Feststellung des inneren Zusammenhanges zwischen den einzelnen constituirenden Theilen der Verbindung in Abhängigkeit von der gemeinsamen Ursache, dem höheren Typus des Haloïds oder Säurerests. Hierin liegt meiner Ansicht nach ein Hauptvorzug der Theorie der chemischen Formen, da die Analogie in den Typen und in der Bildungsweise bezeichneter äusserster Gruppen keinem Zweifel unterliegen kann und durch die ganze Menge der vorhandenen factischen Daten bestätigt wird.

III. Bei den bis hierher betrachteten theoretischen Vorstellungen wurde der Bedeutung des Metallatoms beim Aufbau des Moleküls des zusammengesetzten Salzes fast keine Aufmerksamkeit geschenkt. Indessen stehen die Menge des hinzugetretenen Ammoniaks und die Festigkeit, mit der Letzteres zurückgehalten wird, in unmittelbarer Abhängigkeit von den Eigenschaften des Metalls, d. h. von seiner Stellung im System der Elemente. Ausserdem lässt sich beim Act der Vereinigung selbst eine stufenweise Aenderung in den Functionen des Metalls beobachten. Diese Umstände veranlassten Mendelejew, Wurtz, L. Meyer, Horstmann, Michaelis, Werner und Andere, in den Eigenschaften der Metalle selbst die Ursache zur Bildung zusammengesetzter Salze zu suchen.

---

gestellt werden können. Die Bindung der sauren Elemente unter einander geht nach Armstrong auf Kosten besonderer rotirender Affinitäten vor sich. So wirkt im Tetramethylammoniumjodid der Stickstoff unter Beibehaltung der Dreiwerthigkeit mit seiner frei gebliebenen Affinität auf eine ebensolche des Jods im Jodmethyl. (Proc. of the Roy. Soc. **40**, 268; Nature, 1888, **37**, 303.)

Wurtz[1]), Horstmann[2]), Michaelis[3]) nehmen bei der Betrachtung der Constitution der Platindoppelsalze in letzteren die Atome des Kaliums und Chlors als unmittelbar an das Platin gebunden an, welches hierbei als sechs- und achtwerthiges Element fungirt. Eine analoge Voraussetzung über die Achtwerthigkeit des Metalls wurde von L. Meyer[4]) in Hinsicht auf das chlorwasserstoffsaure Pentamminsalz des Kobalts $CoCl_3 . 5NH_3$ vertreten. Alle genannten Autoren jedoch geben nur abgerissene Andeutungen, ohne auf eine ausführlichere Betrachtung der Frage einzugehen. Mit grösserer Consequenz ist die Vorstellung vom höchsten Typus des Metalls in den zusammengesetzten Platinsalzen von D. Mendelejew in seinen „Grundzügen der Chemie" (S. 720—723) durchgeführt.

Es ist im höchsten Grade bemerkenswerth, dass die festesten und am meisten charakteristischen Hydrate und Metallammoniaksalze von den Metallen der sechsten bis achten Gruppe des periodischen Systems gebildet werden, die hohe Oxydationsstufen mit vorwaltend saurem Charakter zu geben fähig sind. Demgemäss lässt sich in den niederen Oxydationsstufen dieser Metalle das Vorhandensein freier Affinitäten voraussetzen, die geeignet sind, Wasser, Ammoniak und ähnliche Moleküle zu binden. Der Zusammenhang zwischen den Oxydationsformen und den Ammoniakverbindungen tritt unter anderem bei Vergleichung der Constitution analoger Derivate des Platins und Rhodiums hervor:

$$PCl_2 . 4NH_3 . H_2O,$$
$$RhCl_3 . 4NH_3 . 3H_2O.$$

Das Ruthenium, welches eine höhere Oxydationsform giebt, als das Platin, bindet auch im Ammoniaksalz mehr Wasser, und zudem mit bedeutender Festigkeit. Nach den Beobachtungen von Claus[5]) scheidet das Wasser aus dem Rutheniumsalz auch bei 120° nicht aus.

---

[1]) Wurtz, La théorie atomique, p. 185.

[2]) Horstmann, Theoretische Chemie, Braunschweig 1885, 340—342.

[3]) Michaelis, Lehrb. der anorgan. Chemie, 2, 4. Abth. 1177.

[4]) L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 4. Aufl. 373.

[5]) Claus, Bull. de l'Acad. des sciences de St. Petersb. 1, 122; 4, 455. Der Gehalt an Wasser kommt nicht nur dem Chlorwasserstoffsalze, sondern auch anderen Salzen der Reihe $RuX_3 . 4NH_3$ zu.

Unter der Voraussetzung, dass dieselben Affinitäten, welche das $PtCl_2$ veranlassen, sich mit Cl_2 zu vereinigen, auch die Verbindung mit NH_3, H_2O, KCl und anderen Körpern veranlassen, bezieht Mendelejew das Salz $PtCl_4 . 4NH_3$ auf den Typus der höchsten salzartigen Verbindungen des Platins:

$$PtX_4Y_4, \text{ wo } Y_4 = 4X_2 = 4NH_3.$$

Dieser Typus erscheint auch in den Cyandoppelsalzen $PtM_2(CN)_4 3H_2O$.

Die Aenderung der Reactionen des Platins in genannten Verbindungen muss als unmittelbares Resultat der Aenderung des Typus der Verbindungen hinsichtlich des Metalls erscheinen, ähnlich wie sich die Eigenschaften des Schwefels oder Chlors beim Uebergang von den niederen zu höheren Verbindungen ändern, wie z. B. von SO_2 zu $SO_2(OH)_2$ oder von KCl zu $KClO_4$.

Die Eigenschaften der bemerkenswerthen, von L. Mond[1]) und seinen Mitarbeitern entdeckten Verbindungen des Nickels und Eisens mit Kohlenoxyd:

$$Ni(CO)_4, \quad Fe(CO)_5, \quad Fe_2(CO)_7$$

bieten meiner Meinung nach eine neue Stütze für oben ausgeführte Anschauungen. Nach ihren Typen, sowie der Flüchtigkeit und Explosivität erinnern genannte Körper an die höchsten Sauerstoffverbindungen des Ru und Os. Damit im Einverständniss übertrifft die Atomrefraction des Nickels im $Ni(CO)_4$, nach Bestimmungen von Mond und Nasini[2]) gleich 25,10, bedeutend das aus Lösungen seiner Salze hergeleitete (9,9).

---

[1]) L. Mond, Langer u. Quincke, Proceed. of the Chem. Soc. **1890**, 86; **1891**, 101, 149.

[2]) Mond u. Nasini, Z. physikal. Chem. 8, 150. Bei diesen Berechnungen wurde für die Gruppe CO das der Carbonylgruppe in den organischen Verbindungen eigene Lichtbrechungsvermögen angenommen.

Analoge Verhältnisse wurden von Gladstone gezeigt (Phil. Mag. [5] **35**, 204) bei der Untersuchung der Refraction von $Fe(CO)_5$. Sich stützend auf die Beziehungen zwischen den Grössen der Dispersion und Refraction hält Gladstone es für möglich, in den Verbindungen $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, das Nickel, resp. Eisen als zweiwertig anzunehmen und die Zunahme des Lichtbrechungsvermögens auf Rechnung der Carbonylgruppen zu setzen. Hierbei sind für letztere besonders hohe Werthe = 11,3—11,9 (anstatt 8,4) anzunehmen, womit wir kaum einverstanden sein können.

Im Hinblick darauf, dass das Nickel in den Ammoniakverbindungen eine höhere Valenz haben kann, als in den gewöhnlichen Salzen, und um sich zu überzeugen, in welchem Maasse dieses auf die Atomrefraction des Metalls einwirken kann, untersuchten Mond und Nasini auch die Lichtbrechung von $NiCl_2 . 4NH_3$ und $NiSO_4 . 2NH_3$ in wässriger Lösung. Die erhaltenen Grössen zeigten jedoch, dass die Atomrefraction des Nickels sich hierbei nicht ändert. Ein solches Ergebniss erscheint bis zu gewissem Grade verständlich, wenn wir in Betracht ziehen, dass die von Mond und Nasini untersuchten Nickelammoniaksalze durch Wasser in bedeutendem Maasse zersetzt werden.

Zur Entscheidung genannter Frage geeigneter erscheinen meinen Untersuchungen nach die gegen Wasser und Säuren ziemlich beständigen Platinverbindungen. Meine vorläufig erhaltenen Resultate zeigen, dass die Atomrefraction des Platins beim Eintritt von Ammoniak, Chlorkalium und anderen Körpern in das Molekül des zusammengesetzten Salzes nicht dieselbe bleibt.

Bei meinen Beobachtungen in Betreff des Lichtbrechungsvermögens bediente ich mich eines ausgezeichneten Spectrogoniometers aus der Werkstatt von Fuess[1]) in Berlin (Modell Nr. 2), das mir von der Direction der Kaiserl. mineralogischen Gesellschaft liebenswürdigst zur Verfügung gestellt worden war. Der gedeckte Limbus dieses Apparates war von 15 zu 15 Minuten getheilt; 2 Nonien gestatteten das Ablesen mit einer Genauigkeit bis zu 30 Secunden. Die zu untersuchenden Lösungen befanden sich in einem kleinen undurchsichtigen Prisma, dessen innerer Kanal mit aufgeschliffenen Glasplatten bedeckt wurde. Das Ausmessen der Refractionscoëfficienten wurde auf die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bezogen.

Alle zu den Versuchen dienenden Salze wurden in möglichst grosser Menge dargestellt und vielfacher Umkrystallisation unterworfen. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Abwägen der Bestandtheile synthetisch bestimmt, wobei die Concentration auf die wasserfreien Salze bezogen wurde. Zur

[1]) Siehe die Beschreibung des Apparates: Websky, Zeitschr. für Krystallographie, 4, 545; Groth, physikal. Krystallographie S. 381 (1885).

Bestimmung des specifischen Gewichts wandte ich Pyknometer mit engem Halse an, die je nach der Menge vorhandener Lösung 10–20 Ccm. fassten. Die Bestimmung wurde gewöhnlich bei 2 Temperaturen ausgeführt, z. B. 0° und 20°, worauf dann durch Interpolation das specifische Gewicht für die Temperatur der Ablesung am Spectrogoniometer bestimmt wurde. Die specifischen Gewichte sind auf Wägungen im luftleeren Raume und auf Wasser von 4° bezogen.[1])

Zur Berechnung der Molekularrefraction benutzte ich die einfachere Formel:

$$\frac{\mu-1}{d} M,$$

welche die Beziehung zwischen dem Lichtbrechungscoëfficienten μ und der Dichte des Körpers d anzeigt. M bedeutet das Molekulargewicht des Salzes. Diese Formel wurde auch von Gladstone und J. Kanonnikoff gelegentlich ihrer bekannten Untersuchungen über die Refractionsäquivalente anorganischer Verbindungen angewandt.

Meine Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Concentration	t^0	$d\frac{t^0}{4^0}$	Lichtbrechungscoëfficient der Lösungen			Gelöster Körper		
				μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Tl}	Mol.-Gew. M.	$\frac{\mu_{Na}-1}{d}$	$\frac{(\mu_{Na}-1)M}{d}$
$Cl_2.4NH_3$	7,166 %	19,1°	1,05095	1,33993	1,34217	1,34519	334	0,22183	74,1
$PtCl_4$	13,375 „	17,2°	1,11225	1,34770	1,35021	—	415	0,19389	80,5
$PtCl_6$	29,123 „	18,8°	1,28259	1,38749	1,39085	—	454	0,23465	106,5
$Cl_2(NO_3)_2.4NH_3$	2,712 „	19,1°	1,01753	1,33417	1,33651	1,33848	458	0,23024	105,4

Betrachten wir der Reihe nach die grundlegenden Daten, die zur Berechnung der Atomrefraction des Platins in den angeführten Salzen dienen müssen.

1. Platodiamminchlorid $PtCl_2.4NH_3$. Für die Refraction des Chlors in dieser Verbindung ist augenscheinlich die Grösse 10,7 anzunehmen, wie sie von Gladstone für das active Chlor der anorganischen Salze bestimmt ist. Aus den

[1]) Siehe Landolt, das optische Drehungsvermögen.

Beobachtungen desselben Gelehrten[1]) geht hervor, dass das freie Ammoniak in wässriger und alkoholischer Lösung ungefähr ein und dasselbe Lichtbrechungsvermögen besitzt, im Mittel etwa 9,0 (bezogen auf die Linie D). Aber in Verbindungen mit Säuren wächst die Refraction des Ammoniaks, und können wir behufs ihrer Berechnung auf folgende Weise verfahren: Zuerst finden wir den Werth für NH_4, indem wir von der Molekularrefraction der Ammoniumsalze die den Säureresten entsprechenden Grössen abziehen. So erhalten wir aus den Daten Gladstone's[2]) und Bach's[3]) für die HCl-Salze in Lösung:

für NH_4Cl . . .	22,4—10,7 = 11,7
„ NH_4Br . . .	28,5—17,0 = 11,5
„ NH_4J . . .	38,9—27,2 = 11,7
mittlerer Werth für NH_4	= 11,66.

Durch Subtraction der Molekularrefraction des Wasserstoffs in den Kohlenstoffverbindungen —1,47 (bezogen auf die Linie D nach Zechini)[4]) von 11,66 erhalten wir den gesuchten Werth für NH_3 in seinen Salzen = 10,2. Unter Benutzung der so gefundenen Grössen berechnen sich die folgenden beiden Grenzwerthe als Atomrefraction des Platins in $PtCl_2 . 4NH_3$:

für NH_3 = 9,0 . . .	Pt = 16,7
„ NH_3 = 10,2 . . .	Pt = 11,9.

2. Kaliumchlorplatinit K_2PtCl_4. Das in diesem Salze enthaltene Chlor geht nicht die gewöhliche Doppelzersetzung ein; nehmen wir daher für das Lichtbrechungsvermögen dieses Elements die von Zechini bei den organischen Verbindungen berechnete Grösse 10,0 an, und für Kalium den entsprechenden Werth 7,8 (Gladstone, J. Kanonnikow), so finden wir die Atomrefraction des Platins gleich 24,7.

Die erhaltenen Resultate zeigen klar, dass in den Verbindungen $PtCl_2 . 4NH_3$ und $PtCl_2 . 2KCl$, die einer und derselben Oxydationsstufe des Platins entsprechen, letzteres eine ganz verschiedene Atomrefraction besitzt; der Unterschied

[1]) Gladstone, Chem. Soc. Journ. 1891, 595.

[2]) Gladstone, Phil. Trans. of the R. Soc. 160, Part I, p. 24, 29.

[3]) Bach, Z. phys. Chem. 9, 260.

[4]) Zechini, Atti della Reale Accad. di Lincei Rendi [5] 1, 2. Sem. S. 180 (1892).

überschreitet weitaus die Grenzen der Beobachtungsfehler ähnlicher Bestimmungen. Hieraus folgt, dass die Bildung durch Wasser unzerlegbarer Complexe in den Platindoppelsalzen und Ammoniakverbindungen sich recht scharf in den refractometrischen Grössen kundgiebt. Beständen die genannten Complexe im gelösten Zusande nicht, so hätten wir für die oben angeführten Salze dieselbe Grösse als Atomrefraction erhalten müssen. —

3. Gros' Salz, das salpetersaure Platindiamminchlorid $PtCl_2(NO_3)_2 . 4NH_3$ wurde durch Einwirkung der Salpetersäure auf $PtCl_2 . 4NH_3$ erhalten. Wie bekannt, befinden sich die Reste der Salpetersäure in Gros' Salz im leicht beweglichen Zustande, während das Chlor nicht mit den Silbersalzen reagirt. Nehmen wir daher für Cl und NO_3 die Werthe 10,0 und 14,25[1]) an, so erhalten wir als Atomrefraction des Platins folgende Grenzwerthe:

für NH_3 = 9,0	Pt = 21,0
„ NH_3 = 10,2	Pt = 16,1.

Die gefundenen Grössen sind um 4,2 resp. 4,3 grösser als die entsprechenden für $PtCl_2 . 4NH_3$. Hieraus ist zu schliessen, dass die Addition der Säuregruppen beim Uebergang von den Salzen der zweiten Reiset'schen Base $PtX_2 . 4NH_3$ zu den Gros'schen Salzen $PtX_4 . NH_3$ von einem Wachsen der Atomrefraction des Platins begleitet ist.

4. Letztere Erscheinung tritt noch mehr hervor bei der Vergleichung der Chlorplatinite und Chlorplatinate. Setzen wir für Cl und Na die Werthe 10,0 (Zechini) und 4,4 (Gladstone) ein, so berechnet sich als Atomrefraction des Platins in Na_2PtCl_6 der Werth 37,7 — mehr als $1^1/_2$ Mal so gross, wie die oben bestimmte Refraction des Platins in K_2PtCl_4 (24,7).[2])

---

[1]) Nach den Daten Kanonnikow's für das Refractionsäquivalent der Gruppe NO_3 in den salpetersauren Salzen (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **16**, 129).

[2]) Gladstone (Phil. Trans. 1870, **1**, 15, 26) berechnete bei der Untersuchung der wässrigen Lösung, die einen Körper von der Zusammensetzung $PtCl_4$ + 0,94 HCl enthielt, die Atomrefraction des Platins zu 26,01, und des $PtCl_4$ zu 71,06. Aus meinen Daten für Na_2PtCl_6 lässt sich für $PtCl_4$ der Werth 74,9 erhalten.

Stellen wir die für das Lichtbrechungsvermögen des Platins erhaltenen Werthe zusammen,

in	$PtCl_2 . 4NH_3$ . . .	zwischen	11,9—16,7,
„	$PtCl_2(NO_3)_2 . 4NH_3$.	„	16,1—21,0,
„	$PtCl_4 . K_2$		24,7,
„	$PtCl_6Na_2$		37,7,

so kommen wir zum Schlusse, dass bei den derselben Oxydationsstufe des Metalls entsprechenden Salzen die kleinsten Werthe den Ammoniakverbindungen zukommen. Weitere Untersuchungen haben zu zeigen, inwieweit dieses Verhältniss bei Salzen, die von demselben Typus, doch mit anderen Säuren gebildet sind, bestehen bleibt. Anderseits wäre es recht interessant, die Ammoniaksalze $MX_m . nNH_3$ unter einander zu vergleichen, die sich, wenn auch bei verschiedenen Werthen des Coëfficienten, auf eine und dieselbe Oxydationsstufe beziehen. In Bezug auf das Platin erweist sich eine solche Fragestellung ziemlich beschwerlich, da die Verbindungen vom niedrigsten Typus $PtX_2 . 2NH_3$ in Wasser schwerlöslich sind; doch lässt sich erwarten, dass die zusammengesetzten Salze der anderen Metalle, z. B. Pd, Cr, sich für Arbeiten nach dieser Richtung zugänglicher erweisen werden.[1])

Einen noch anschaulicheren Kreis für die unmittelbare Bindung des Metalls mit dem Ammoniak und anderen Körpern in den zusammengesetzten Salzen bieten die Metallverbindungen der Thiamide, deren Untersuchung das erste und zweite Kapitel dieser Arbeit gewidmet sind.[2]) Alle Eigenschaften dieser Salze zwingen, in ihnen eine unmittelbare, durch den Schwefel vermittelte Bindung des Metalls mit dem Moleküle der Thiamide anzunehmen. Je fester diese Bindung, desto beständiger ist die resultirende zusammengesetzte Verbindung.

Nehmen wir die höchste Valenz des Metalls in genannten Körpern an, so stossen wir unwillkürlich auf die Frage: Durch welche Affinitäten bindet das Metallatom die Moleküle Ammoniak, Wasser, Alkalihaloïde und andere? Sind die Affinitäten denen gleich, welche die Vereinigung des Metalls mit den

---

[1]) Die Untersuchungen betreffs des Lichtbrechungsvermögens der zusammengesetzten Salze werden in unserem Laboratorium fortgesetzt.

[2]) Dies. Journ. [2] 50 u. 51.

Haloïden und anderen Säuregruppen veranlassen? Einstweilen ist eine kategorische Antwort auf diese Fragen ebenso schwierig, wie auf die, durch welcherlei Affinitäten das Chlor vom Natrium im Chlornatrium und das Quecksilber in den Natriumamalgamen zurückgehalten wird.

Die Complication der Daten deutet mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass die Affinitäten des Metallatoms gegen basische (metallische) und saure Körper (Metalloïde) verschieden sind. Wenigstens zeigt das periodische System anschaulich den Unterschied in den Typen der Verbindungen bezüglich des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Den höchsten Wasserstofftypen entsprechen die niedrigsten Typen der Sauerstoffverbindungen und umgekehrt.[1]) Es ist nicht zu übersehen, dass das Platin und die anderen Metalle der achten Gruppe gerade als die Uebergangs- oder Zwischenelemente erscheinen, in denen sich ein Zusammentreffen hoher Valenzen gegen saure wie basische Körper voraussetzen lässt.

Die Idee von der unmittelbaren Vereinigung der Ammoniakmoleküle mit den Metallatomen liegt gleichfalls der eigenartigen Theorie von Werner[2]) über die Constitution der zusammengesetzten Salze zu Grunde.

Unabhängig vom Begriffe der Atomigkeit führt dieser Autor die neue Vorstellung von der sogenannten Coordinationszahl ein, welche die Punkte im Raume bestimmt, in denen sich Atome oder Gruppen (H_2O, NH_3, Säurereste) befinden können, die mit dem Metall in Verbindung sind. Für Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Bor kommt die Coordinationszahl gleich 4, für die Mehrzahl der Metalle gleich 6.

Die in den Coordinationspunkten liegenden Gruppen bilden nach Werner die erste Sphäre, welche das Metallatom umgiebt. Bei der Coordinationszahl 6 sind die Gruppen an den

[1]) In einzelnen Fällen zerstört die Vereinigung eines Metalls mit dem andern nicht die Fähigkeit, mit Säuregruppen Verbindungen einzugehen. Als anschauliches Beispiel dafür kann das Metallradical Sn_3Pt_2 dienen, dem eine selbständige Reihe Derivate entspricht, z. B. $(Sn_3Pt_2)O_3$, $(Sn_3Pt_2)O_2(OH)_2$, erhalten von Schützenberger (Compt. rend. 98, (1884) 985) bei der Einwirkung von HCl auf eine Schmelze von Platin und Zinn.

[2]) A. Werner, Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 267—330 (1893).

vierkantigen Ecken des Oktaëders vertheilt. Die genannte Sphäre bildet ein zusammengesetztes Radikal, das die Säurereste in chemisch inaktivem Zustande enthält. Alle weiteren in den Bestand des zusammengesetzten Salzes eintretenden Atome oder Gruppen (über 4 resp. 6 hinaus) bilden die zweite Sphäre, als deren charakteristische Eigenthümlichkeit die klar ausgeprägte Geneigtheit der Atome oder Säurereste zur chemischen Wechselwirkung hervortritt.

Nach den Anschauungen Werner's kann das Molekül Ammoniak (oder Wasser) an die Stelle eines einwerthigen Säurerestes treten. Nichts desto weniger setzt er voraus, dass ein principieller Unterschied zwischen der Wirkungsweise des Wassers (Ammoniaks) und der eigentlichen Säurereste besteht. Die Moleküle Wasser, resp. Ammoniak nehmen, so zu sagen, nur den bestimmten Raum in dem zusammengesetzten Radical ein, ohne irgend einen Einfluss auf die Atomigkeit des letzteren oder die Anzahl einwerthiger Gruppen zu besitzen, die von ihm (in der zweiten Sphäre) zurückgehalten werden können. Hieraus folgt naturgemäss der Schluss, dass die Valenz der ersten Sphäre, z. B. des zusammengesetzten Radicals MX_6, dem Unterschiede zwischen der Valenz des Metallatoms und der Anzahl der in den Bestand der ersten Sphäre eintretenden einwerthigen Gruppen gleichkommt, ganz unabhängig von der Anzahl Moleküle H_2O, NH_3 und anderer. Nach der Ansicht Werner's besteht die Rolle der letzteren darin, dass sie die Aeusserung der dem Metallatom zukommenden Affinität aus der ersten Sphäre in die zweite vermitteln. In dieser Hinsicht bilden die Anschauungen Werner's eine neue Modification der gegenwärtig aufgegebenen Vereinigungstheorie von Claus[1]) und anderen Chemikern, welche behaupten, das Ammoniak und Wasser erscheinen in den zusammengesetzten Salzen als passive Zugaben, welche die basischen Eigenschaften des Metalls, sich mit Säuregruppen zu vereinigen, nicht alteriren.

Aehnlich obiger Theorie der zusammengesetzten Verbindungen giebt uns auch die Theorie von Werner keine befriedigende Erklärung der Ursache einer solchen Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften des Wassers oder Ammo-

[1]) Claus, Beiträge zur Kenntniss der Platinmetalle, S. 81.

niaks und der anderen eine zusammengesetzte Verbindung bildenden Gruppen.[1])

Indem Werner für die Mehrzahl der Salze dasselbe zusammengesetzte Radical annimmt: MA_6, entsprechend der Coordinationszahl 6, zeichnet er ziemlich anschaulich die Veränderungen in den Functionen der Säurereste und die continuirlichen Uebergänge von den Hydraten und Metallammoniakverbindungen zu den Doppelsalzen. Als Beispiele können die folgenden beiden typischen Reihen dienen:

III	IV
$(M\,6NH_3)\,X_3$	$(M\,6NH_3)\,X_4$
$\begin{pmatrix} M\,5NH_3 \\ X \end{pmatrix} X_2$	$\begin{pmatrix} M\,5NH_3 \\ X \end{pmatrix} X_3$
$\begin{pmatrix} M\,4NH_3 \\ X_2 \end{pmatrix} X$	$\begin{pmatrix} M\,4NH_3 \\ X_2 \end{pmatrix} X_2$
$\begin{pmatrix} M\,3NH_3 \\ X_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} M\,2NH_3 \\ X_3 \end{pmatrix} X$
$\begin{pmatrix} M\,2NH_3 \\ X_4 \end{pmatrix} R$	$\begin{pmatrix} M\,2NH_3 \\ X_4 \end{pmatrix}$
$\begin{pmatrix} M\,NH_3 \\ X_5 \end{pmatrix} R_2$	$\begin{pmatrix} M\,NH_3 \\ X_5 \end{pmatrix} R$
$(M\,X_6)\,R_3$	$(M\,X_6)\,R_2$.

R bedeutet eine einwerthige basische Gruppe; die ausserhalb der Klammern stehenden R und X bezeichnen basische und saure Gruppen der zweiten Sphäre. In den Zwischenverbindungen $\begin{pmatrix} M\,3NH_3 \\ X_3 \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} M\,2NH_3 \\ X_4 \end{pmatrix}$ ist die Werthigkeit der ersten Sphäre = 0, weshalb alle in ihnen enthaltenen Säuregruppen chemisch wenig mobil erscheinen müssen. Neuere Untersuchungen von Werner und Miolati[2]) über die Leitfähigkeit der Lösungen von $Co(NO_2)_3 . 3NH_3$ und $PtCl_4 . 2NH_3$ stimmen mit diesem Schlusse gut überein. In den genannten Zwischenverbindungen erscheinen die sauren und basischen Eigenschaften der Radicale

$$\begin{pmatrix} M . 3NH_3 \\ X_3 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} M . 2NH_3 \\ X_4 \end{pmatrix}$$

---

[2]) Obgleich Werner die höhere Valenz des Stickstoffs und Sauerstoffs in Abrede stellt, giebt er keine bestimmten Angaben, auf welche Weise das Wasser und Ammoniak in den zusammengesetzten Radicalen, z. B. im Radical der Roseosalze $\begin{pmatrix} M\,5NH_3 \\ H_2O \end{pmatrix}$, zurückgehalten werden.

[1]) Werner u. Miolati, Z. phys. Chem. 12, 48 (1893).

gegenseitig neutralisirt. Bei weiteren Substitutionen im Radical schwindet besagtes Gleichgewicht und resultiren je nach Anhäufung basischer und saurer Gruppen Derivate zusammengesetzter Basen oder Doppelsalze.

Weniger consequent und nicht immer mit der Wirklichkeit übereinstimmend sind die wechselweisen Uebergänge unter den Gliedern der den zweiwerthigen Metallen entsprechenden Reihe:

$$\underset{1.}{(M.6NH_3)X_2}, \quad \underset{2.}{\begin{pmatrix} M.5NH_3 \\ X \end{pmatrix}X_1}, \quad \underset{3.}{\begin{pmatrix} M.4NH_3 \\ X_2 \end{pmatrix}}, \quad \underset{4.}{\begin{pmatrix} M.3NH_3 \\ X_3 \end{pmatrix}R},$$

$$\underset{5.}{\begin{pmatrix} M.2NH_3 \\ X_4 \end{pmatrix}R_2}, \quad \underset{6.}{\begin{pmatrix} M.NH_3 \\ X_5 \end{pmatrix}R_3}, \quad \underset{7.}{(MX_6)R_4}.$$

Dem dritten Gliede dieser Reihe entsprechen ihrer Zusammensetzung nach die bekannten Verbindungen:

$$PtCl_2.4NH_3, \qquad PdCl_2.4NH_3.$$

Diese Verbindungen enthalten die Haloïde im beweglichen Zustande, während die Reihenfolge der Functionsänderungen der Säurereste in genannter Reihe das Umgekehrte fordert. Ganz ebenso lässt sich auch das vierte Glied als Doppelsalz darstellen:

$$MX_2\,3NH_3.XR,$$

wo R das Alkalimetall. Doch giebt das von Cleve[1]) erhaltene Platomonodiamminchlorid $PtCl_2.3NH_3$ nicht mit den Alkalichloriden Doppelverbindungen, sondern mit den Chlormetallen sauren Charakters, wie z. B. mit $PtCl_2$. Wahrscheinlich veranlassten diese Widersprüche Werner, für die zweiwerthigen Metalle die Existens einer selbständigen Reihe mit der Coordinationszahl 4 anzunehmen:

$$(M.4NH_3)X_2, \quad \begin{pmatrix} M.3NH_3 \\ X \end{pmatrix}X, \quad \begin{pmatrix} M.2NH_3 \\ X_2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} M.NH_3 \\ X_3 \end{pmatrix}R, \quad (MX_4)R_2.$$

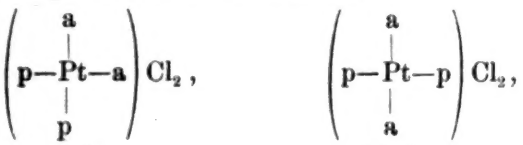
Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Coordinationspunkte nicht im Raume, sondern in einer Ebene liegen. Die demgemässen Aenderungen in den Eigenschaften der Glieder letzterer Reihe stehen mit der Wirklichkeit im Einklang. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Stellung des Ammoniaks und der Säurereste im zusammengesetzten Radical drückt Werner recht anschaulich die Beziehungen zwischen

[1]) Cleve, On ammon. platinum bases, S. 64.

den verschiedenen Isomeren der Platinammoniak- und Kobaltiaksalze aus. So legt er beispielsweise den Isomeren von der Zusammensetzung $PtCl_2 . 2a$ die Constitution bei:

Peyrone's Salz — Salz der 2. Reiset'schen Base.

Die gemischten Ammoniak-Pyridinverbindungen vom Typus $PtCl_2 . 2a . 2p$ erhalten die Formeln:



α-Salz — β-Salz,

in denen Ammoniak und Pyridin symmetrisch zu dem Platinatom gelagert sind.

Wir müssen gestehen, dass bei der vorhandenen Menge factischer Daten die Annahme der stereochemischen Isomerie fast der einfachste Weg erscheint, um die Isomerieerscheinungen unter den Metallammoniaksalzen zu erklären. Hierin liegt meiner Meinung nach einer der wichtigsten Verdienste der Werner'schen Theorie.

Die stereochemischen Beziehungen können natürlich auch auf die übrigen theoretischen Vorstellungen über den Bau der zusammengesetzten Salze angewandt werden.

Als weniger glücklich ist der Versuch Werner's zu bezeichnen, die ganze weite Klasse der zusammengesetzten Salze auf 2 bestimmte Typen zurückzuführen, charakterisirt durch die Zahlen 4 und 6. Wie schon oben gezeigt wurde, können die Verbindungen

$$M X_m . 6 H_2O, \qquad M X_m . 6 NH_3,$$

in keinem Falle auf die Grenztypen bezogen werden. Die Zahl der Hydrate, welche pro Atom Metall 7, 8, 9 und gar 12 Mol. Wasser enthalten, ist recht bedeutend und erscheint für ganze Gruppen von Verbindungen charakteristisch. (Siehe die auf S. 495 und 496 aufgeführten Hydrate.) Wie bekannt, kommt die Fähigkeit, Wasser- oder Ammoniakmoleküle zu binden, nicht nur den Metallen, sondern auch den Säuregruppen zu. Das gesteht auch Werner zu, indem er in den Sulfaten

$MSO_4 . 7H_2O$ das 7. Molekül Wasser als durch den Schwefelsäurerest zurückgehalten annimmt. Doch erscheinen Annahmen dieser Art in der Werner'schen Theorie ganz willkürlich, da zwischen den Eigenschaften des 6. und 7. Moleküls Krystallwasser in den erwähnten Hydraten keinerlei wesentliche Unterschiede wahrzunehmen sind. Die verhältnissmässig geringe Festigkeit, mit der das Wasser in den höchsten Hydraten zurückgehalten wird, kann nicht in Berücksichtigung gezogen werden, da viele der von Werner[1]) zur Bestätigung seiner Ansichten herangezogenen Verbindungen sich durch geringe Beständigkeit auszeichnen. Anderseits hält ein Salz wie

$$RuCl_2 . 4NH_3 . 3H_2O$$

das Wasser mit bedeutender Festigkeit zurück (Claus).

Bezieht man die Radicale der zusammengesetzten Salze auf die beiden Typen MA_4 und MA_6, so wird die Existenz einer so charakteristischen Reihe, wie $CuSO_4 . 5A$, deren Vertreter der Kupfervitriol, $CuSO_4 . 5H_2O$, ohne Ergänzungshypothesen ganz unverständlich.

Unter den Doppelsalzen finden sich gleichfalls recht häufig Abweichungen von den Typen

$$(MX_6)R_3 = MX_3 . 3RX, \qquad (MX_6)R_4 = MX_2 . 4RX.$$

Als Beispiel mögen folgende Verbindungen dienen:

$Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4H_2O$[2]),
$PtCl_4 . RCl_4 + 12H_2O$ (R = Th, Sn)[3]),
$RhCl_3 . 3NH_4Cl . NH_4NO_3$[4]),
$Fe(CN)_2 . 4NH_4CN , 2NH_4Br$[5]),
$PtSO_3 . 2NH_3 . 2R_2SO_3$ (R = NH_4, Ag, Ba),
$PtSO_3 . 3R_2SO_3$ (R = K, Na, Ag, NH_4),
$PtS_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 + 10H_2O$[6]),
$Mn_2(Mo_2O_7)_3 5K_2Mo_2O_7 + 12H_2O =$
$2[Mn(Mo_2O_7K)_3 . K_2Mo_2O_7 + 6H_2O]$[7]) u. a. m.

Die Existenz aller dieser Salze ist unvereinbar mit der Vorstellung Werner's über die Coordinationszahlen und über die Vertheilung der verschiedenen Gruppen innerhalb der Moleküle des zusammengesetzten Salzes.

Nach seiner Ansicht stehen die activen Atome und Gruppen der zweiten Sphäre nicht in Abhängigkeit von irgend einer Gruppe A des zusammengesetzten Radicals (MA_6), sondern

---

[1]) Werner legt dem Kupfervitriol die Constitution $Cu(H_2O)_4SO_4.H_2O$ bei, auf solche Weise das fünfte Molekül Wasser als durch den Schwefelsäurerest gebunden annehmend.

[2]) Krüs u. Moraht, Ber. **22**, 2061.

[3]) Nilson, Ber. **9**, 1056, 1142.

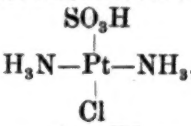
[4]) Leidié, Recherches sur quelques combinaisons de rhodium. Thèse, Paris 1888, p. 21; Th. Wilm, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **24**, 526.

[5]) Bunsen u. Himly, Ann. Chem. **20**, 159.

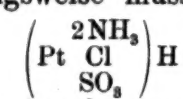
[6]) Schottländer, Ann. Chem. **140**, 200.

[7]) H. Struve, Bull. de la classe phys. mathém. de l'Acad. des sciences de St. Pétersb. **12**, 150 (1854).

werden durch die Constellation aller Gruppen des genannten Complexes zurückgehalten, indem keine von ihnen ihre Wirkung für sich allein äussern kann. Doch für das saure schwefligsaure Salz des Platosammins, $PtCl(HSO_3)\,2NH_3$, giebt Werner folgende Constitutionsformel:

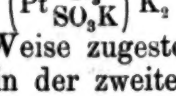


entsprechend welcher der active Wasserstoff auf ganz bestimmte Weise an das Platin gebunden ist — vermittelst des Schwefligsäurerestes. Bei consequenter Anwendung oben entwickelter Vorstellung bezüglich der Solidarität der Gruppen der ersten Sphäre in ihrer Wirkungsweise müssten wir genanntem Salze die Constitution



beilegen, welche mit den Anschauungen Werner's nicht übereinstimmt, oder aber voraussetzen, dass die Wirkungsweise der ein- und zweiwerthigen Säuregruppen verschieden ist, was jedoch wenig wahrscheinlich erscheint. Dasselbe ist bezüglich der Formeln Werner's für die kohlensauren und schwefelsauren Doppelsalze zu bemerken:

In letzterer Formel stehen die Reste SO_4R ausserhalb der Grenzen des zusammengesetzten Radicals, während Werner der Verbindung $PtSO_3.3KCl$ (oder $PtCl_2.KCl.K_2SO_3$) die Constitution



beilegt, und auf solche Weise zugesteht, dass sich die activen Kaliumatome nicht nur in der zweiten, sondern auch in der ersten Sphäre befinden.

Es leuchtet ein, dass die Scheidung zweier besonderer Wirkungssphären innerhalb des Moleküls des zusammengesetzten Salzes, die eines der Grundprinzipien der Theorie Werner's von den Coordinationszahlen bildet, sich nicht auf alle oben angeführten Fälle ausdehnen lässt.

Indem wir hiermit unseren Ueberblick abschliessen, gelangen wir zu dem Schluss, dass jede von den betrachteten drei typischen Anschauungsweisen gewisse Seiten des Gegenstandes erklärt, von keiner unter ihnen aber gesagt werden kann, dass sie die ganze Complicirtheit der Erscheinungen im weiten Gebiete der zusammengesetzten Basen umfasst. Dieser Schluss erscheint ganz verständlich, da jeder der betrachteten Vorstellungen nur bestimmte subjective Ansichten über die gegen-

seitige Wirkungsweise der Atome im Molekül des zusammengesetzten Salzes zu Grunde liegen. So stellen beispielsweise die Anhänger der Ammoniumtheorie die Umwandlung des dreiwerthigen Stickstoffs in einen fünfwerthigen in den Vordergrund und lassen die Frage darüber, inwieweit die Metallatome und Säuregruppen am Act der Vereinigung des Metallsalzes mit Ammoniak theilnehmen, bei Seite liegen.

Die Vertheidiger der anderen Auffassungen wiederum wenden ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich letzterem Umstande zu und bringen ihn in Zusammenhang mit den Veränderungen im Typus des Metallsalzes bezüglich der Säurereste oder des Metalls, ohne sich viel mit der Erforschung der übrigen Verhältnisse zu beschäftigen. Indessen erweisen die thatsächlichen Daten zur Evidenz, dass bei der Bildung des zusammengesetzten Ammoniaksalzes

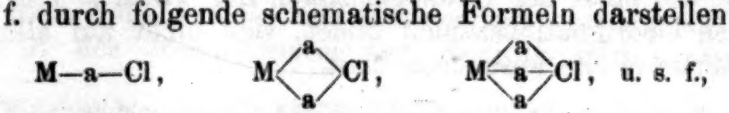
$$MX_m . nNH_3$$

eine Veränderung der Functionen nicht nur eines beliebigen Bestandtheils, etwa des Metalls, Säurerests oder Ammoniaks, sondern aller gleichzeitig beobachtet wird.

Betrachtet man diese Veränderungen als Resultat der Aenderung im Typus oder in der Bindungsweise der einzelnen Bestandtheile, so lassen sich die zusammengesetzten Metallammoniakverbindungen bestimmen als Ammoniumsalze, in denen das Ammoniak vom Metall und den Säuregruppen gleichzeitig zurückgehalten wird.

Es ist unschwer zu erkennen, dass in dieser Bestimmung sich die typischen Züge der hauptsächlichsten zeitgemässen Anschauungen über die Natur der zusammengesetzten Salze vereinigen.

Anderseits führt die Untersuchung der Isomeren $PtCl_2 . 2NH_3 . 2C_5H_5N$ und der zusammengesetzten Thiamidsalze zu dem Schluss, dass alle hinzutretenden Moleküle (Ammoniak, Thiamide) sich in gleicher Lage hinsichtlich des Complexes des Metallsalzes MX_m befinden. Auf Grund dieser Daten lässt sich die Constitution der Verbindungen MCl.a, MCl.2a, MCl.3a u. s. f. durch folgende schematische Formeln darstellen:

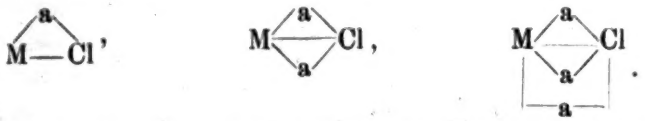


welche ausdrücken, dass jedes Molekül NH_3 in unmittelbare Bindung mit dem Metall und Haloïd tritt. Auf gleiche Weise ist die Vertheilung des Ammoniaks in den weiter oben aufgeführten Formeln der Kobaltverbindungen zu verstehen.

Wir sehen leicht, dass sich für die Salze der untersten Typen, wie CuCl.a, $PtCl_2 . 2a$, eine Constitution ergiebt, welche der durch die Theorie Blomstrand's für sie gebotenen gleichkommt, doch bildet die Abwesenheit einer kettenförmigen Bin-

dung der Ammoniakmoleküle unter einander in den höheren Salzen einen wesentlichen Unterschied zwischen den angeführten Schemata und den Formeln Blomstrand's.

Indem ich auf die stufenweise Aenderung im Zustande, und mithin auch in den Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile des zusammengesetzten Salzes hinweise, beabsichtige ich nicht, a priori die Frage nach der dem Metall oder Haloïd zukommenden Valenz oder Anzahl Affinitäten zu lösen. Neben den angeführten Arten der Bindung lässt sich noch die Existenz einer unvermittelten (einfachen oder mehrfachen) Bindung zwischen dem Metallatom und Säurerest annehmen, etwa wie in:



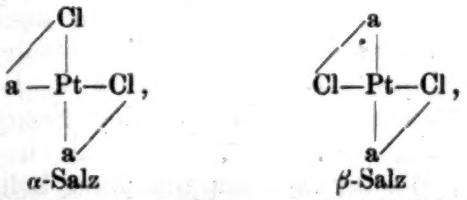
Einige Daten sprechen sogar eher zu Gunsten der letzteren Ausdrucksweise.

Eine analoge Constitution müssen wir auch den Hydraten und anderen zusammengesetzten Salzen beilegen. Der entwickelten Vorstellung entsprechend muss die Beständigkeit des Produkts der Vereinigung sich mit der Festigkeit der angenommenen Bindung zwischen dem Metall und dem Molekül Ammoniak oder Wasser im Zusammenhang befinden. Günstige Bedingungen dafür finden bei den mehrerwähnten Metallen der sechsten bis achten Gruppe des periodischen Systems statt, welche zur Bildung von beständigen Verbindungen ziemlich hoher Typen geneigt sind. Im Gegensatz dazu kann genannte Bindung für die Alkalimetalle und Alkali-Erdmetalle der ersten und zweiten Gruppe nicht beständig erscheinen, obgleich die Fähigkeit dieser Metalle zur Bildung von Verbindungen höherer Typen keinem Zweifel unterliegt.

Die angeführten Formeln offenbaren, dass die Anzahl der an den Säurerest gebundenen Ammoniakmoleküle nicht nur von der letzterem eigenen Valenz, sondern auch von dem Grade der Ungesättigtheit abhängt, die von dem Metallatom bei der Vereinigung mit Partikeln basischen Charakters zu erwarten ist. Soweit nach den beiderseitigen Verbindungen der Metalle unter einander zu urtheilen, kann diese Ungesättigtheit ziemlich bedeutend sein, obgleich wir auch hier das Princip des Gegensatzes walten sehen, welches die Bildung chemischer Verbindungen leitet. Die in ihren Eigenschaften einander nahe stehenden Metalle geben unbeständige Verbindungen von ziemlich hohem Typus. Hiermit ist der Umstand in Zusammenhang zu bringen, dass die Haloïdsalze der Alkali- und Alkali-Erdmetalle Verbindungen mit einer bedeutenden Anzahl Moleküle von Ammoniak oder Wasser eingehen können, dieselben aber recht schwach zurückhalten.

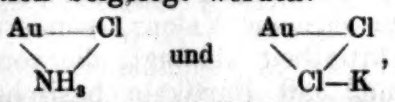
Ziehen wir die schon bekannten Beziehungen zwischen der Vertheilung des Ammoniaks (oder Wassers) im Molekül des zusammengesetzten Salzes und der Beweglichkeit der Säurereste in Betracht, so führen die sich bietenden Schemata zu denselben Schlüssen, wie sie aus den Formeln Blomstrand's resultiren.

Ich erwähnte oben, dass bei der Menge vorhandener Facta die Vorstellung Werner's über die stereochemische Isomerie der zusammengesetzten Salze $PtCl_2.2NH_3$ und $PtCl_2.2NH_3.2C_5H_5N$ die Beziehungen zwischen diesen Körpern am einfachsten und übersichtlichsten erklären. Es ist unschwer, zu zeigen, dass die verschiedene Lagerung der Ammoniakmoleküle im Raume gegen die Metallatome und die Säurereste leicht den Schemata der zweiten Gattung angepasst werden kann; so kann beispielsweise der Unterschied zwischen den isomeren Salzen von Peyrone und Reiset mit Hülfe folgender Formeln dargestellt werden:



die ihrer Configuration nach den entsprechenden Constructionen Werner's ganz nahe kommen. Eine solche Annäherung darf uns nicht unerwartet kommen, da die Vorstellung von der unvermittelten Bindung des Ammoniakmoleküls mit dem Metallatom eine der grundlegenden Regeln in der Theorie Werner's bildet.

Es entbehrt nicht des Interesses, dass die Constitution der Doppelsalze vollständig analog den Metallammoniaksalzen ausgedrückt werden kann; den einfachsten Körpern von der Zusammensetzung $AuCl.NH_3$ und $AuCl.KCl$ beispielsweise kann folgende Constitution beigelegt werden:



welche die Einheit der Typen und den nahen genetischen Zusammenhang zwischen den beiden äussersten Klassen der zusammengesetzten Salze anschaulich demonstrirt.

Die oben gezeigten Beziehungen gestatten den Schluss, dass vorliegender Versuch, die einzelnen theoretischen Anschauungen über die Natur der zusammengesetzten Salze zu einem einheitlichen Ganzen zu verbinden, die wesentlichen Seiten des Gegenstandes vertritt, sowie sich im Einklange mit dem zeitgemässen Vorrath experimenteller Erfahrungen im betrachteten Gebiet befindet.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstituts.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLVII. Zur Kenntniss der Tetramethylbenzoësäuren;

von

A. Claus.

Die jüngsten Publicationen V. Meyer's in den Berichten[1]) über die Esterbildung aromatischer Säuren u. s. w. veranlassen mich zu den folgenden kurzen Bemerkungen.

Zunächst bemerke ich in Betreff der in der Ueberschrift genannten Säuren, dass dieselben nach der in Gemeinschaft mit Föcking[2]) und Föhlisch[3]) von mir angegebenen Methode, durch Oxydation der aus den drei Durolen zu erhaltenden Methylketone mittelst Kaliumpermanganat, — bei richtiger Ausführung des Processes in befriedigender Ausbeute erhalten werden. Das Schwierigste bei ihrer Beschaffung wird eben die Reingewinnung der nöthigen Mengen der drei Durole, namentlich des asymmetrischen und des benachbarten Duroles sein. Bei den später mit verschiedenen meiner Schüler wieder aufgenommenen Untersuchungen haben wir Gelegenheit gehabt, die Säuren verschiedentlich aus ihren Salzen, Estern, Chloriden und anderen Derivaten wieder zu erhalten und solche Präparate auf etwaige Differenzen in den früher beobachteten Eigenschaften zu prüfen. — Dabei hat sich für die

(2. 3. 5. 6)-Tetramethylcarbonsäure (aus symm. Durol) der früher von Föcking zu 109° angegebene Schmelzpunkt zu 127° constatiren lassen.

Für die beiden anderen Säuren, die namentlich durch Wiederverseifen aus ihren Estern zu reinigen versucht sind, konnte keine bemerkenswerthe Aenderung den früheren Angaben gegenüber beobachtet werden. Sie sind beide dickflüssige, nicht erstarrende Oele, die sich in der genügenden Menge kochenden Wassers (nicht einmal sehr schwer) vollkommen lösen, beim Erkalten aber sich wieder als Oele abscheiden.

---

[1]) Ber. 28, (Heft 17) 2275.
[2]) Ber. 20, 3103.
[3]) Dies. Journ. [2] 38, 234.

Ausser den Salzen von allen drei Säuren ist von der Carbonsäure aus symm. und der aus asymm. Durol je das Chlorid und Amid dargestellt und analysirt; desgleichen sind diese beiden Säuren nitrirt (die Nitroderivate reducirt) und durch Brom substituirt. — Zu den interessantesten Resultaten führten die Oxydationsversuche dieser beiden Säuren, denn während die Carbonsäure des symm. Durols unter allen Umständen bei der Oxydation mit Permanganat direct zu einer Dimethylbenzoltricarbonsäure führt, lässt die Carbonsäure des asymm. Durols glatt die Entstehung einer Dicarbonsäure zu, und für diese ist festgestellt, dass bei ihrer Bildung der zur Carboxylgruppe in der Monocarbonsäure paraständige Methylrest oxydirt ist. Die Dicarbonsäure liefert bei der Destillation mit Natronkalk Pseudocumol. — Mit der Fortsetzung dieser Oxydationsuntersuchungen sind wir beschäftigt und ebenso wird an der Darstellung grösserer Mengen des benachbarten Durols gearbeitet, um auch für die Carbonsäure dieses Durols die Untersuchungen in den oben angedeuteten Richtungen vervollständigen zu können. — Präcisere Angaben über die oben aufgezählten Derivate der beiden ersteren Säuren finden sich in der Dissertation von O. Grave, Freib. i. B. 1889.

Die Ester sind für alle drei Säuren wiederholt mit Methyl- und Aethylalkohol dargestellt. Dabei haben wir in der Leichtigkeit der Esterification für die drei Säuren, von denen nach der V. Meyer'schen Regel nur die Säure des benachbarten Durols glatt einen Ester bilden sollte, keinen Unterschied wahrgenommen, haben aber auch in dieser Beziehung auf feinere Beobachtungen kein Augenmerk gerichtet gehabt, sondern in der bei uns üblichen Weise den Process derart geführt, dass die kalte alkoholische Lösung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, sodann einige Zeit erwärmt und dann noch einmal mit Gas behandelt wurde. — Die Ausbeuten waren in allen Fällen gute und boten in keiner Beziehung etwas Auffallendes; ebenso geht die Verseifung aller sechs Ester durch Kali glatt, ohne Veranlassung zu einer besonderen Beobachtung zu geben, vor sich.

Nur die beiden Ester der Carbonsäure aus symm. Durol sind fest, sie bilden farblose breite, Nadeln, oder zusammenhängende Krystallmassen; der Methylester schmilzt bei 79°—81°,

der Aethylester bei 47°—48°. — Die Ester der beiden anderen Säuren sind dickflüssige Oele, die bis jetzt nicht zum Erstarren zu bringen waren. Alle entwickeln unverkennbaren, angenehmen Estergeruch.

Dass sich beim sorgfältigen Suchen mit feinen Hilfsmitteln auch für diese drei Säuren kleine Unterschiede in dem mehr oder weniger schnellen Verlauf ihrer Esterbildung finden werden, erscheint mir durchaus wahrscheinlich, aber was damit erreicht ist, sehe ich nicht ein, denn Unterschiede, welche die Grundlage theoretischer Schlüsse und Definitionen bilden sollen, müssen vor allem principieller Natur und wirklich auffallend sein.

Beobachtungen, dass bestimmte Reactionen für dieselbe Seitenkette am Benzolring einen verschiedenen Verlauf nehmen, je nachdem ihre Orthostellungen durch Wasserstoff oder durch Substituenten, wie Alkylreste etc. besetzt sind, liegen wohl schon lange und in mannigfachen Richtungen vor. Im gegebenen Fall ein definitives Gesetz darauf zu gründen und präcise auszusprechen, dass das Eintreten einer bestimmten Reaction durch das Vorhandensein solcher Substituenten bedingt sei, — ist, soviel mir bekannt, wohl zum ersten Mal von mir geschehen bei Gelegenheit meiner ersten Studien über die Oxydation der gemischten fettaromatischen Ketone vor nahezu 10 Jahren in den Berichten 19, 235. An der citirten Stelle heisst es: „es ergeben sich nur diejenigen aromatischen Methylketone als direct zu α-Ketonsäuren oxydirbar, in denen eine Seitenkette zur Ketonbindung in Orthostellung sich befindet.“ — Es ist noch heute unwiderlegt, dass diese Regelmässigkeit exact zutrifft, solange man mit Kaliumpermanganat in der damals von mir angewendeten Weise oxydirt, — allein es ist noch nicht einmal die Anwendung eines anderen Oxydationsmittels nöthig, um auch Ketone, welche die genannte Bedingung nicht erfüllen, direct zu α-Ketonsäuren zu oxydiren, sondern es genügt dazu schon die Anwendung des nämlichen Oxydationsmittels in etwas abgeänderter Form.

Ganz ähnlich, wie damals diesem Oxydationsgesetz, ergeht es heute durch seine eigenen Untersuchungen dem Veresterungsgesetz V. Meyer's; je vielfältiger dasselbe bestätigt und je weiter dasselbe ausgeführt und erweitert werden soll, um so

mehr verliert es an Präcision und Schärfe, und dadurch, dass es das Bedingungslose in seiner Giltigkeit eingebüsst hat, hat es eigentlich allen Werth verloren. Sobald es nicht mehr heisst, „im einen Fall tritt Veresterung ein, im andern nicht", sondern sobald es heisst, „im anderen Fall kann auch Veresterung stattfinden, nur erfolgt sie langsamer oder schwieriger"; — dann brauche ich nicht erst mehr die Frage zu discutiren, ob zwischen fetten und aromatischen Verbindungen in der Form, wie V. Meyer meint, überhaupt Parallelen zu ziehen logischer Weise berechtigt ist, — dann fehlt eben den ganzen Betrachtungen jede Grundlage. Und so sehr es mich freut, jetzt auch V. Meyer sich der von mir schon über 25 Jahre verfochtenen sogen. Diagonalformel für das Benzol zuneigen zu sehen, seine „neue Behandlung des Benzol-Problems" kann ich nicht als eine brauchbare anerkennen.

Freiburg i. B., Ende November 1895.

CLVIII. Einwirkung von Brom auf p- und o-Oxychinolin[1]);

von

A. Claus und H. Howitz.

I. Bromderivate des p-Oxychinolins.

In unserer ersten Publication über diesen Gegenstand hatten wir zum Schluss[2]) in Betreff des ana-Brom-p-oxychinolins erwähnt, dass das gelbe bromwasserstoffsaure Salz dieser Verbindung, in Chloroform suspendirt, wieder zwei Atome Brom addirt und dabei ein ziegelrothes Dibromid bildet, das unverkennbar wesentlich beständiger, als das entsprechende Hydrobromatdibromid des nichtbromirten p-Oxychinolins ist, sich aber doch allmählich unter Bildung eines gelben bromwasserstoffsauren Salzes zersetzt. Letzteres hatten wir damals als Derivat eines neugebildeten Bibrom-p-oxychinolins ansprechen zu müssen geglaubt und daher eine eingehendere Untersuchung derselben angekündigt. Dabei hat sich nun

[1]) Fortsetetzung von: dies. Journ. [2] 48, 433ff. [2]) Das. S. 450.

gezeigt, dass unsere damalige Voraussetzung nicht gerechtfertigt ist, und dass das rothe Hydrobromatdibromid des ana-Brom-p-oxychinolins bei dieser Zersetzung nicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu einem Bibrom-p-oxychinolin führt, sondern vielmehr unter langsamem Zerfall allmählich das addirte Brom entwickelt und einfach das Hydrobromat des ana-Brom-p-oxychinolins regenerirt. — Das letztere natürlich bildet bei der geeigneten Behandlung mit Brom leicht wieder das schöne rothe Additionsprodukt, dieses aber so umzusetzen, dass ein Bibrom-Substitutionsderivat des p-Oxychinolins entsteht, oder ein solches überhaupt auf dem Wege der directen Substitution von Brom zu erhalten, ist uns bisher auf keine Weise gelungen und dürfte heute wohl, auch auf Grund anderer von uns gemachten Erfahrungen, als unausführbar anzusehen sein.

Aus den verschiedenen Versuchen, die wir in immer abgeänderter Form zur Erreichung dieses Zieles angestellt haben, sei hier speciell nur eine Reaction hervorgehoben und kurz besprochen, deren Verlauf ganz besonders auffallend ist und daher ein vermehrtes Interesse bietet.

Tropft man in eine 20°—25° warme Auflösung von ana-Brom-p-oxychinolin in Eisessig[1]) langsam Brom, gleichfalls in etwas Eisessig gelöst, ein, so verschwindet die Farbe des Broms sogleich und nach einigen Secunden beginnt die Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlags, dessen Menge rasch zunimmt; dies dauert so lange, bis nahezu ein Atom Brom auf ein Mol. ana-Brom-p-oxychinolin zugegeben ist. Von da an verschwindet die Farbe des Broms nicht mehr, dieses wirkt augenscheinlich nicht mehr ein und auch nach

---

[1]) Um einen Theil der Base bei gewöhnlicher Temperatur in klarer Lösung zu behalten, muss man 40—50 Theile heissen Eisessigs zur Auflösung anwenden. Offenbar ist in dieser Lösung nicht die freie Base, sondern ihr essigsaures Salz enthalten, wenigstens krystallisirt aus concentrirteren Essigsäurelösungen beim Erkalten das letztere Salz in Form von derben, kleinen Nadeln heraus, die beim raschen Erhitzen im Röhrchen ihren Schmelzpunkt von etwa 120° erkennen lassen; bei längerem Liegen an der Luft aber, ebenso wie beim langsamen Erhitzen die Essigsäure abgeben und dann die reine Base mit dem Schmelzpunkt 186° hinterlassen.

mehrtägigem Stehen ist eine weitere Veränderung nicht eingetreten.

Die abfiltrirte und nach dem Auswaschen mit Eisessig getrocknete Ausscheidung ergiebt sich bei der Untersuchung als das reine Hydrobromat des unveränderten ana-Brom-p-oxychinolins und zwar nach den bei verschiedenen quantitativ ausgeführten Versuchen[1]) ganz übereinstimmend erhaltenen Resultaten in einer solchen Menge, dass es ziemlich genau neun Zehntel des in die Reaction eingeführten Bromoxychinolins und bis auf einen kaum erwähnenswerthen geringen Verlust die ganze Menge des zur Reaction genommenen Broms in Form von Bromwasserstoff enthält. — Offenbar ist hiernach der zur Bildung des letzteren dienende Wasserstoff nicht auf dem Wege eines einfachen Substitutionsvorganges, sondern ohne Ersatz durch Brom entnommen worden; und da, wie die mannigfaltig wiederholten Untersuchungen mit Sicherheit haben feststellen lassen, ausser dem ausgeschiedenen (nur spurenweise in der Lösung bleibenden) bromwasserstoffsauren Salz des Bromoxychinolins überhaupt nur noch ein einziges weiteres Educt aus der Reaction aufzufinden ist, das als eine harzige Substanz immer nur in geringer Menge, aber bei allen Versuchen gegenüber dem entstehenden Hydrobromat stets in ungefähr gleichbleibendem Verhältniss auftritt, so kann man wohl nur mit der Entstehung dieses Harzes die Bildung des Bomwasserstoffs in Zusammenhang bringen. Man hat sich danach den Vorgang so zu denken, dass, während ein verhältnissmässig geringer Theil des Bromoxychinolins durch die Einwirkung des Broms einer tiefer gehenden Zersetzung anheimfällt, die genügende Menge Bromwasserstoff erzeugt wird, um

---

[1]) So wurde bei Anwendung von 2 Grm. Bromoxychinolin, in 100 Grm. Eisessig gelöst, von der sich als 1 Mol.: 1 Mol. berechnenden Menge, von 1,5 Grm. Brom regelmässig ziemlich genau die Hälfte (0,7 Grm.) verbraucht, um in der Reactionsflüssigkeit deutlich die Anwesenheit von unverändert bleibendem Brom constatiren zu können. Das ausgefallene, nach längerem oder kürzerem Stehen abfiltrirte und nach dem Trocknen zur Wägung gebrachte Salz betrug übereinstimmend bei verschiedenen Bestimmungen 2,3—2,4 Grm., entsprechend 1,8 Grm. Bromoxychinolin und 0,6 Grm. Brom.

Bei den Versuchen, bei denen die Reaction mit der heissen Eisessiglösung, aber sonst in gleicher Weise ausgeführt wurde, war das Ergebniss genau das gleiche.

den weitaus beträchtlicheren Theil der Base, ohne jede sonstige Betheiligung an der Reaction selbst genommen zu haben, in das Bromwasserstoffsalz überzuführen und als solches zur Abscheidung zu bringen. —

Was das erwähnte harzige Produkt anbetrifft, so erhält man dasselbe aus der filtrirten essigsauren Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser zum Theil als milchige Trübung ausgeschieden, die sich nach einigem Stehen zu einem harzigen Klümpchen zusammenzieht, der Rest hinterbleibt nach dem Verdampfen der Lösung in gleich unhandlicher harziger Form. Eine weitere Untersuchung dieser Substanz haben wir bisher nicht ausführen können, dieselbe dürfte übrigens gegenwärtig ein besonderes Interesse kaum mehr beanspruchen, nachdem wir inzwischen gerade bei den Studien in der Chinolinreihe denselben Vorgang der Bromeinwirkung auch in einfacheren Reactionen, bei denen nicht einmal die Lösungsmittel mit ins Spiel kommen, constatiren konnten. So habe ich z. B. in Gemeinschaft mit Herrn O. Fischer bei dem Studium des p-Methylchinolins gefunden, dass bei der Zersetzung des Hydrobromatdibromides dieser Base, man mag sie durch Erhitzen im offenen oder geschlossenen Gefäss vornehmen, niemals eine einfache Bromirung zu erreichen ist, sondern dass stets, indem ein kleiner Theil der Base in Folge der auf ihn concentrirten tiefergehenden Einwirkung des Broms unter Bildung von Bromwasserstoff vollständig verharzt, der weit überwiegende Theil — mindestens sieben Achtel — des p-Methylchinolins unangegriffen als bromwasserstoffsaures Salz neben dem in reichlicher Menge gebildeten Bromwasserstoff und den erwähnten geringen Mengen des verharzten Produktes aus der Reaction hervorgeht.

Wird das Hydrobromatdibromid des ana-Brom-p-oxychinolins, welches, wie Eingangs erwähnt, beim Liegen an der Luft allmählich die zwei addirten Bromatome verliert und dabei aus den schön rothen Krystallen zu dem gelben Pulver des Hydrobromats zerfällt, im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt, so beginnt die Bromentwicklung etwa bei 90° und die allmählich hellgelb werdende Masse zeigt nun bei gesteigerter Temperatur die charakteristischen Eigenschaften

des ana-Brom-p-oxychinolin-hydrobromats, indem gegen 300° die Dissociation beginnt und in dem oberen kälteren Theile des Röhrchens weisse Nadeln der freien Base neben gelben Kryställchen des aus dem Dissociationsdampf sich regenerirenden Salzes anzusublimiren anfangen, während bei 320°—325° die ganze Masse unter lebhaftem Aufschäumen ins Schmelzen geräth; eine Veränderung des ana-Brom-p-oxychinolins findet hierbei nicht statt. —

Anders gestaltet sich dagegen die Sache, wenn das rothe Hydrobromatdibromid des ana-Brom-p-oxychinolins, am besten nach Zugabe noch einiger Tropfen Brom, in ein Rohr eingeschlossen und dieses etwa 10 Stunden lang auf 200°—250° erhitzt wird. In dem erkalteten Rohr, das beim Oeffnen keinen Geruch von Brom mehr, wohl aber starken Druck von Bromwasserstoff zeigt, befindet sich eine bräunlichgelbe krystallinische Masse, aus der durch Behandeln mit Salzsäure von mittlerer Concentration (20%—24% HCl) leicht zwei Produkte isolirt werden können.

Das eine, welches in dieser Salzsäure leicht löslich ist und auch nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser erst durch Zusatz von Natriumacetat aus dem Salz freigemacht und gefällt wird, ist unverändertes ana-Brom-p-oxychinolin, das durch seinen Schmelzpunkt 186°, sowie durch seine anderen Eigenschaften leicht zu identificiren ist. —

Das zweite Produkt erweist sich in Salzsäure viel weniger, oder richtiger, sehr wenig löslich, so dass beim Behandeln des Röhreninhaltes mit der Salzsäure von mittlerer Concentration der grösste Theil von dieser Verbindung ungelöst bleibt, der in Lösung gegangene Theil aber beim Verdünnen derselben mit Wasser durch Dissociation zur Ausscheidung gelangt. Die neue Substanz, die offenbar ein höherbromirtes Oxychinolin und als solches nur noch eine sehr schwache Base ist, wird durch wiederholtes Auflösen in erwärmter Schwefelsäure mittlerer Concentration, jedesmaliges Ausfällen aus diesen Lösungen durch Wasser und nach dem Trocknen durch Sublimation gereinigt und bildet, auf die letztere Art erhalten, lange, farblose, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt sich zu 256°—257° bestimmte. — Wie die Analyse ergeben hat, ist die neue Verbindung ein:

Tribrom-p-oxychinolin, $C_9H_3Br_3(OH)N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	62,63	62,67 %.

In Mineralsäuren ist dieses Tribromoxychinolin, wie gesagt, als schwache Base nur wenig löslich, so dass es von concentrirter Bromwasserstoffsäure selbst beim Kochen nur in geringen Mengen aufgenommen wird. — In Alkohol ist es auch nur wenig löslich; dagegen wird es von Eisessig in der Wärme leicht und reichlich gelöst und aus dieser Lösung krystallisirt es in feinen, seideglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 257° schmelzen. Zur Schmelzpunktbestimmung darf man nicht zu wenig Substanz anwenden und muss rasch erhitzen, da man sonst Gefahr läuft, dass, bevor noch die Schmelztemperatur erreicht wird, das leicht sublimirende Präparat aus dem Röhrchen verschwunden ist. —

Dasselbe Tribrom-p-oxychinolin erhält man bequemer und in guter Ausbeute direct durch Erhitzen von p-Oxychinolin mit 3 Mol. Brom, wie durch Erhitzen von ana-Brom-p-oxychinolin mit 2 Mol. Brom im geschlossenen Rohr. In beiden Fällen aber muss die Temperatur auf 250°, oder wenigstens auf 200° gesteigert und je nachdem 10—15 Stunden lang eingehalten werden; bei 150° scheint Einwirkung noch nicht stattzufinden, wenigstens zeigen die Röhren auch nach längerem Erhitzen auf diese Temperatur keinen Druck.

Betreffs der Ortsbestimmung der beiden, in das ana-Brom-p-oxychinolin neu eingetretenen, Bromatome wurde, um zunächst zu bestimmen, ob überhaupt an den Pyridinring Brom angetreten ist, die gewöhnliche Oxydation mit übermangansaurem Kali nach der so oft beschriebenen Vorschrift ausgeführt. — In der That gelang es leicht, schon bei Verarbeitung von 3 Grm. als Oxydationsprodukt eine bromhaltige Säure in solcher Ausbeute zu erhalten, dass damit nicht nur die β-Brompyridindicarbonsäure mittelst ihrer characteristischen Schmelzpunktserscheinungen (Schmelzen bei 160°—164° unter Gasentwicklung, nach einigem Forterhitzen Wiedererstarren und nun neuer Schmelzpunkt von 183°) auf das sicherste constatirt, sondern auch die β-Bromnicotinsäure in Substanz in ausreichender Menge dargestellt werden konnte, um sie sowohl durch Sublimation in den feinen, verfilzten Nadeln, wie auch durch

Krystallisation aus wässriger Lösung in den kleinen Prismenkrystallen zu identificiren. —

Mit diesem Ergebniss aber ist für die beiden ausser dem anaständigen Brom in unserer neuen Tribromverbindung enthaltenen Bromatome ausser allem Zweifel gesetzt, dass das eine von ihnen in die β-Stellung des Pyridinringes, das andere aber an den stickstofffreien Ring getreten ist, und für das letztere handelt es sich nun noch um die Entscheidung zwischen der Meta- und der Ortho-Stellung. — Bei der Beurtheilung dieser Frage muss jedenfalls die Thatsache besonders ins Gewicht fallen, dass es auf keine Weise gelingt, in das ana-Brom-p-oxychinolin ein zweites Bromatom allein durch Substitution einzuführen, überhaupt auf dem Wege der Substitution aus dem p-Oxychinolin ein Dibromderivat zu erhalten. In allen den oft wiederholten Versuchen, in denen zum Weiterbromiren des ana-Brom-p-oxychinolines im geschlossenen Rohr nur 1 Mol., oder überhaupt weniger als 2 Mol. Brom angewendet wurden, blieb eine entsprechende Menge der Monobromverbindung unverändert, als neues Produkt wurde stets nur Tribrom-p-oxychinolin erhalten und niemals auch nur eine Spur eines Dibrom-p-oxychinolins aufgefunden. Tritt dieses Verhalten namentlich gegenüber dem Verhalten des o-Oxychinolins, welches beim Bromiren gerade mit Vorliebe, so ausserordentlich leicht ein Dibromprodukt nämlich das m-ana-Dibrom-o-oxychinolin bildet, auffallend hervor, so findet es andererseits doch auch eine einfache Erklärung in dem auch sonst für die Verbindungen mit Doppelringkernen wiederholt constatirten Widerstreben[1]), bei besetzter β_1-Stellung (nach der gewöhnlichen Bezeichnungsart der Stellen am Naphtalinkern) eine Substitution an der β_2-Stellung sich vollziehen zu lassen. Wenn hiernach also auch im p-Oxychinolin die Substitution der m-Stelle — die ja an und für sich als o-Stellung zum Hydroxyl der Bromirung leicht zugänglich sein sollte — in Folge dieser β_1-β_2-Beziehung verhindert erscheint, so ist es um so bemerkenswerther, dass mit der Einführung von Brom in die β-Stellung des Pyridinring nun zugleich auch die Substitution eines zweiten Bromatomes an den Benzolring er-

[1]) Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 48, 592.

möglicht wird. Wenn man bedenkt, dass die β-Bromirung der Pyridinseite einer ganz characteristischen speciellen Neigung des Chinolinstickstoffs entspricht, dass jedoch in den benzolseitig hydroxylirten Oxychinolinen diese Neigung zunächst gegen die Orientirung durch die Hydroxylgruppe zurücktritt, so muss es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass, nachdem im ana-Brom-p-oxychinolin mit dem Eintritt des Bromatomes in die Pyridin-β-Stellung der Chinolinstickstoff die Führung einmal wieder übernommen hat, auch das zugleich miteingeführte dritte Bromatom der Orientirung des Stickstoffs gefolgt und daher in die Orthostellung des Chinolinkernes getreten ist. Nach unseren vielfachen Erfahrungen in Betreff der ganz unberechenbaren Wandlungen, welchen die den Substitutionsvorgängen zu Grunde liegenden Orientirungsverhältnisse am Chinolinkern je nach Umständen unterworfen sind, möchten wir vor der Hand jede Vermuthung, ob die neue Verbindung mit mehr Wahrscheinlichkeit als das ana-β-o-, oder als das ana-β-m-Tribromderivat des p-Oxychinolins anzusprechen ist, unterlassen. Dagegen hoffen wir, die Frage auf experimentellem Wege aus dem entsprechenden Bromderivat des p-Amidochinolins zur Entscheidung zu bringen, für welches die Ortsbestimmung leicht und sicher durch Austausch des Amidorestes gegen Wasserstoff, resp. Brom, auszuführen ist. —

II. Bromderivate des o-Oxychinolins.

Wie bereits in unserer ersten Mittheilung[1]) hervorgehoben ist, unterscheidet sich die Bromirung des o-Oxychinolins von der des p-Oxychinolins ganz charakteristisch dadurch, dass im ersteren Falle niemals glatt das Monoderivat entsteht, sondern dass stets in mehr oder weniger grosser Menge Dibrom-o-oxychinolin gebildet wird. — Für diese Verbindung, die in der erwähnten Weise gewonnen, von uns bereits beschrieben[2]) und bisher nur auf Grund theoretischer Erwägungen als ana-meta-Dibromderivat des o-Oxychinolins bezeichnet ist, ist nunmehr auch direct durch das Experiment die Ortsbestimmung

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 438. [2]) Das. S. 449.

geliefert und die Richtigkeit unserer Annahme bewiesen, insofern man dasselbe Dibromoxychinolin, ausgehend vom m-ana-Dibromchinolin[1]), dadurch erhält, dass man die von Claus und Ammelburg aus dem letzteren dargestellte Nitroverbindung[2]) in das Amido- und das aus diesem resultirende Diazosulfat durch Umkochen mit Wasser in das Hydroxylderivat überführt. — Dass mit diesem Identitätsnachweis der beiden Dibromoxychinoline zugleich auch der definitive Beweis für die o-Stellung der Nitro-, resp. Amido-Gruppe in den Ammelburg'schen Derivaten des m-ana-Dibromchinolins gewonnen ist, sei nur beiläufig erwähnt. —

Weit bequemer und in nahezu quantitativer Ausbeute erhält man das

m-ana-Dibrom-o-oxychinolin,

wenn man das Monobrom-o-Oxychinolin (Smp. 124°) mit 1 Mol. Brom in Eisessig-, oder Chloroform-Lösung behandelt. In beiden Fällen scheidet sich alsbald ein dicker, krystallinischer, gelber Niederschlag, das bromwasserstoffsaure Salz des Dibromoxychinolins, aus. — Dieses Salz schmilzt bei 250° und sublimirt langsam zu gelben, feinen Nadeln der unveränderten Verbindung. — Beim Erwärmen mit Wasser erleidet es sofort Dissociation unter Abscheidung der freien Base in Form weisser, flockiger Krystallaggregate, die nach dem Trocknen bei 196° schmelzen. — Endlich haben wir dieses Dibrom-o-oxychinolin auch aus dem Monobromoxychinolin-hydrobromatdibromid dargestellt. Man erhält das letztere auf die gewöhnliche Weise aus Chloroform als orangegelbe, krystallinische Masse, die sich durch ihre ausserordentliche Unbeständigkeit auszeichnet, schon nach dem Trennen von dem Chloroform an der Luft rasch Bromwasserstoff auszugeben beginnt und sich von dem isomeren Hydrobromatdibromid des Monobrom-p-oxychinolins vor Allem dadurch sehr wesentlich und charakteristisch unterscheidet, dass das Derivat der o-Verbindung unter keinen Umständen wie das der p-Verbindung Bromdämpfe ausgiebt, sondern unter allen Bedingungen, beim freiwilligen Zersetzen an der Luft, wie beim Kochen mit Wasser, oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf höhere

[1]) Claus u. Ammelburg, dies. Journ. [2] 50, 29. [2]) Das. S. 32.

Temperatur (180°) immer nur in Bromwasserstoff und Dibromoxychinolinhydrobromat sich umsetzt. —

Mit der Entstehung dieses Dibromprodukts ist nun aber offenbar beim o-Oxychinolin die Grenze für die directe Bromirung unter dem Einfluss der Hydroxylgruppe am Benzolring ebenso erreicht, wie das beim p-Oxychinolin schon mit der Bildung des Monobromderivats der Fall ist und ganz ähnlich, wie es für das letztere in dem ersten Theil dieser Abhandlung beschrieben ist, nehmen nun auch für das o-Oxychinolin die Vorgänge bei der weiteren Einwirkung von Brom einen ganz anderen Verlauf.

Löst man Dibrom-o-oxychinolin in der 50fachen Menge Chloroform (so viel ist nöthig, um bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil in Lösung zu erhalten) unter Erwärmen auf und setzt die Lösung von 1 Mol. Brom in wenig Chloroform langsam zu, so fällt beim raschen Abkühlen und Schütteln der Reactionsmasse ein derbkrystallinischer Niederschlag von gelblichgrüner oder bräunlicher Farbe aus, während beim langsamen Abkühlen und ruhigem Stehen nach und nach eine Krystallisation von gelben Nadeln oder auch mehr prismatischen Formen erfolgt. Beide Präparate sind zweifellos identisch. Nach dem Auswaschen mit Chloroform, Abpressen zwischen Fliesspapier und schnellem Trocknen zeigen beide im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen folgendes Verhalten: gegen 150° beginnen sie zu erweichen, zwischen 160°—170° schmelzen sie zu dunkeln Flüssigkeiten, die unter Aufschäumen Bromdämpfe ausstossen. Ist die Substanz einige Zeit über Schwefelsäure getrocknet, so vollziehen sich die Schmelz- und Zersetzungs-Erscheinungen erst von 180°—185°.

Wird die neue Verbindung mit kaltem Wasser angerieben, so wird ihre Farbe heller gelb und das Wasser reagirt von reichlich aufgenommener Bromwasserstoffsäure, die durch Silbersolution direct gefällt wird, stark sauer; freies Brom dagegen ist in der wässrigen Lösung nur spurenweise (mit Jodkaliumstärke nachzuweisen) vorhanden. — Wird jedoch mit Wasser einige Zeit gekocht, dann entweichen reichlich Dämpfe von Brom oder unterbromiger Säure, die Lösung nimmt gelbrothe Farbe an und giebt, mit einem Tropfen Jodkaliumstärkelösung

zusammengebracht, intensive Blaufärbung: Der ungelöst bleibende Rückstand färbt sich dabei allmählich dunkler braun, scheint jedoch nur wenig zu verharzen und besteht neben den geringen Mengen verharzter Produkte wesentlich aus regenerirtem Dibrom-o-oxychinolin. Beim Sublimiren erhält man die weissen Nädelchen desselben mit dem Schmelzp. 169°.

Nach den zahlreich und mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführten Analysen enthält die Verbindung unverkennbar 5 Atome Brom auf das Oxychinolinmolekül und ist in der That, wie die folgenden Angaben direct beweisen, nichts anderes als das Dibrom-o-oxychinolin-Hydrobromat-dibromid der Formel

$$C_9H_4Br_2(OH)N \,.\, HBr \,.\, Br_2.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Br	73,53	72,69—72,43—73,97—73,23—73,59 %.

Bei einem quantitativ in seinem Verlauf verfolgten Versuch wurden die folgenden Resultate erhalten:

Bei Anwendung von 2 Grm. Dibromoxychinolin und der 1 Mol. entsprechenden Menge von 1,1 Grm. Brom betrug die zuerst auskrystallisirte Krystallmasse = 0,9 Grm. und nach 24stündigem Stehen war noch eine weitere Ausscheidung derselben Substanz entstanden, deren Gewicht nach dem Trocknen = 0,55 Grm. betrug.

Also zusammen Ausscheidung = 1,45 Grm.

Andererseits hinterblieb nach dem Eindampfen der Chloroformlösung ein bräunlich gefärbter, zum Theil verharzt erscheinender Trockenrückstand im Gewicht von 1,5 Grm.

Dieser aus der Mutterlauge erhaltene Rückstand erscheint auf den ersten Blick durchaus verschieden von den ersten Auscheidungen, weder beim Erhitzen für sich noch mit Wasser entwickelt er Bromdämpfe, und besteht seinen Eigenschaften wie seiner Analyse nach im Wesentlichen aus bromwasserstoffsaurem Dibromoxychinolin. Gefunden wurde bei der Analyse:

	Berechnet für $C_9H_4Br_2OHN \,.\, HBr$:	Gefunden:
Br	62,83	63,4 %.

Diese Zahlen liessen sich an und für sich auch auf ein entstandenes Tribromoxychinolin deuten, und von vornherein

standen wir dieser Auffassung nicht fern: Allein die genauere Untersuchung des Trockenrückstandes widerlegt diese Vermuthung durchaus, da beim Behandeln desselben mit Natriumacetat ziemlich genau der ganzen Menge entsprechend nur wieder das Dibromoxychinolin vom Schmelzp. 196° erhalten wird, von einem Tribromoxychinolin aber nirgends auch nur eine Spur zu finden ist.

Offenbar findet auch bei dieser Einwirkung von Brom auf das Dibrom-o-oxychinolin eine Substitution des Broms gar nicht statt, sondern ganz analog der im ersten Abschnitt dieses Aufsatzes für das Monobrom-p-oxychinolin nachgewiesenen Reaction bildet auch hier das erste in Reaction tretende Bromatom unter tiefergehender Zersetzung eines kleineren Theiles Dibrom-o-oxychinolin Bromwasserstoff, dieser tritt mit der unangegriffen gebliebenen Base zu dem im Chloroform gelöstbleibenden Hydrobromat zusammen und das nun weiter hinzukommende zweite Atom Brom vereinigt sich, soweit es eben noch reicht, mit diesem zu dem der Hauptsache nach auskrystallisirenden Bibromadditionsprodukt.

Man sieht, die Zahlenverhältnisse der oben aufgeführten Bestimmungen entsprechen dieser Auffassung so genau und exact, wie das bei derartigen Reactionsanalysen überhaupt nur erwartet werden kann.

Natürlich müsste ferner nach dieser Auffassung, wenn mehr als zwei Atome Brom zugegeben wurde, die Menge des sich ausscheidenden Additionsproduktes entsprechend (bis zu einem gewissen Grad) zunehmen. Diese Voraussetzung haben wir in der That durch das Experiment bestätigt, und in dem betreffenden Versuch, in welchem auf 2 Grm. Dibromoxychinolin 2 Grm. Brom, also etwa 4 Atome Brom zugegeben wurden, hatten sich als erste Krystallisation nicht weniger als 3 Grm. des reinen Additionsproduktes ausgeschieden.

Weiter sei angeführt, dass auch in Eisessiglösung die Reaction von Brom auf das Dibrom-o-oxychinolin genau den gleichen Verlauf nimmt. Bei Verarbeitung von 2 Grm. Dibromoxychinolin, 1 Grm. Brom und etwa 70—80 Grm. Eisessig wurden erhalten 1,6 Grm. des auskrystallisirten Additionsproduktes (bei der Analyse 73,23% Br ergebend), während

aus der abfiltrirten Essigsäurelösung durch einfaches Versetzen mit Wasser aus der Dissociation des Hydrobromates über 0,6 Grm. unverändertes Dibromoxychinolin neben harzigen Produkten ausgeschieden wurden.

Da wir endlich auch aus dem reinen, event. im isolirten Zustand dargestellten bromwasserstoffsauren Salz des Dibrom-o-oxychinolins einerseits in Lösung von conc. Bromwasserstoffsäure, andererseits in theilweiser Lösung und Suspension in Chloroform durch Zusatz von 1 Mol. Brom das Dibromadditionsprodukt — bei sorgfältigem Arbeiten, namentlich nach der letzteren Methode oft in quantitativer Ausbeute — dargestellt haben und dasselbe in allen Reactionen mit den oben beschriebenen, ohne Anwendung von Bromwasserstoff, nur durch Einwirkung von Brom erhaltenen, Präparaten absolut identisch befunden haben, so kann an der Zusammensetzung der letzteren und ihrer Constitution ein Zweifel nicht mehr bestehen.

Wie schon oben erwähnt, giebt das Hydrobromatdibromid beim Behandeln mit kaltem Wasser an dieses reichlich Bromwasserstoff ab, ohne sein Brom zu verlieren; es schien uns von Interesse, zu versuchen, ob sich durch erschöpfendes Behandeln mit kaltem Wasser das Bibromadditionsprodukt des freien Dibrom-o-oxychinolins rein erhalten liesse. Das ist jedoch leider nicht der Fall, vielmehr wird bei dem Behandeln mit kaltem Wasser den rothgelben Krystallen auch immer etwas Brom, das sich auch durch Jodkaliumstärke in dem Waschwasser direct nachweisen lässt, entzogen und wenn man so lange auswäscht, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauere Reaction zeigt, so besteht der bleibende Rückstand aus einem in seiner Zusammensetzung wechselnden Gemenge von vorwiegend Dibrom-o-oxychinolindibromid mit geringeren Mengen der additionsfreien Base. Das erhaltene Product, das nach dem Trocknen ein gelblich-weisses Pulver bildet, schmilzt unter Aufschäumen und Entwicklung von Bromdämpfen zwischen 120° und 125° und ergiebt bei der Analyse Zahlen, die einem Bromgehalt von weniger als 4, zwischen 3 und 4 Atomen im Molekül entsprechen. Wird das Erhitzen des trocknen Präparates fortgesetzt, so sublimirt zuletzt reines Dibromoxychinolin vom Schmelzpunct 196° und auch nur

immer dasselbe Dibromoxychinolin wird als einziges Produkt unter Bromentwicklung erhalten, wenn man das Präparat durch Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkohol zur Zersetzung bringt.

In durchaus anderem Sinne, als bei den beschriebenen Reactionen, erleidet das bromwasserstoffsaure Dibrom-o-oxychinolindibromid Zersetzung, wenn es im geschlossenen Rohr auf 250° erhitzt wird. Unter diesen Umständen liefern die nach allen den im Vorstehenden angeführten Methoden erhaltenen Additionsprodukte sämmtlich ein Tribromoxychinolin. — Um diese Umsetzung vollständig zu erzielen, ist ein langes, 24—30stündiges Erhitzen auf die genannte Temperatur nöthig. Das erkaltete Rohr lässt dann beim Oeffnen unter grossem Druck Ströme von Bromwasserstoff entweichen und der gelbbraun gefärbte, mehr oder weniger harzig erscheinende Inhalt wird am besten mit concentrirter Salzsäure, um etwa unverändert gebliebenes Dibromoxychinolin zu entfernen, ausgekocht. Der ungelöst hinterbleibende Rückstand repräsentirt das rohe Tribromoxychinolin, das meist den Schmelzpunkt gegen 160° zeigt. Es wird zur Reinigung am besten durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure (Gemisch aus gleichen Vol. Hydrat und Wasser) in Lösung gebracht und aus dieser mit Wasser wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt des so gereinigten, nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver bildenden Präparates liegt nun in der Regel schon bei 165°—167°, und aus ihm erhält man durch Sublimation die reine Verbindung in schönen, farblosen Nadeln, welche bei 169°—170° schmelzen.

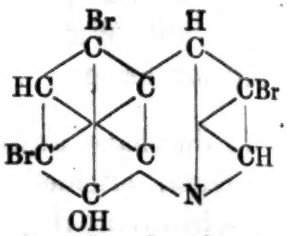
Die Brombestimmung dieses Präparates kennzeichnete es sofort sicher als Tribromderivat des o-Oxychinolins:

	Berechnet für $C_9H_3Br_3(OH)N$:	Gefunden:
Br	62,83	62,97 %.

Und die zur Ortsbestimmung für das dritte Bromatom in der gewöhnlichen Weise ausgeführte Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte in ganz normalem Verlauf und mit guter Ausbeute β-Brompyridindicarbonsäure (bei 160°—165° unter Zersetzung schmelzend und bei der Sublimation unter Kohlensäureentwicklung die charakteristischen Krystalle der β-Bromnicotinsäure mit dem Schmelzp. 183° ergebend).

Damit ist denn unsere neue Tribromverbindung einwandsfrei definirt als:

m-ana-β-Tribrom-o-oxychinolin:



Dieses Tribrom-o-oxychinolin ist wie das oben beschriebene Tribromderivat des p-Oxychinolins eine nur noch sehr schwache Base, auch beim Kochen in concentrirter Salzsäure kaum löslich; ebenso ist die Verbindung in kochendem Alkohol nur wenig löslich und wird am Besten aus heissem Eisessig, in dem sie sich reichlicher löst, und aus dem sie sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden Nadeln wieder ausscheidet, umkrystallisirt. In verdünnten Alkalien löst sie sich, namentlich beim Erwärmen, mit Leichtigkeit auf. — Zweifellos ist unsere Verbindung identisch mit dem von Claus und Heermann[1]) aus der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure mittelst Phosphorpentabromid erhaltenen und damals als p-ana-γ-Tribromderivat angesprochenen o-Oxytribromchinolin, das auf gleiche Weise zuerst von Claus und Posselt[2]) dargestellt und irrthümlich als Tribromchinolin beschrieben ist. Neuerdings endlich ist dieselbe Verbindung auch von Claus und Giwartowsky[3]) aus der Dibromverbindung durch Einwirkung von Phosphorpentabromid dargestellt und nachgewiesen, dass auf diesem Wege die Einführung des dritten Bromatoms in die β-Stellung des Pyridinringes verhältnissmässig sehr leicht, nämlich schon beim Erhitzen im offnen Gefäss erfolgt, und im geschlossenen Rohr sich bei einer Temperatur von nur 170° schon innerhalb 6 Stunden vollzieht.

Erscheint die Reaction von Chlor auf o-Oxychinolin nach den Untersuchungen von Zincke und Hebebrandt[4]) wenigstens dem Endergebniss nach bis zur Bildung des zweifachgeschlorten Derivates durchaus analog der beschriebenen

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 346. [2]) Das. 41, 39.

[3]) Auf diese Untersuchungen, die bisher nur in Giwartowsky's Dissertation, Freiburg i. B. 1892 veröffentlicht sind, werde ich in einem folgenden Aufsatz näher zurückkommen.

[4]) Ber. 21, 2977.

Einwirkung von Brom auf o-Oxychinolin, so kann ganz entschieden in der weiteren Einwirkung von Chlor und Brom auf die entsprechenden Dihalogenderivate von einer solchen Analogie auch nicht entfernt mehr, nicht einmal dem äusseren Endresultat nach, die Rede sein.

Ohne zunächst auf Specielleres einzugehen, sei hier nur das eine angeführt, dass es bisher auf keine Weise gelungen ist, die dem oben beschriebenen m-ana-β-Tribrom-o-oxychinolin entsprechende Trichlorverbindung mit einem Chloratom in βStellung (des Pyridinringes) zu erhalten. Das Trichloroxychinolin, welches aus dem Chlorirungsprodukt des Dichlor-o-oxychinolins unter Umständen leicht in guter Ausbeute erhalten werden kann, und auch schon von Hebebrandt (l. c.) beschrieben ist, liefert bei der Oxydation mit Permanganat in glatter Reaction nur die einfache Pyridindicarbonsäure und keine Spur des β-Chlorderivats, so dass auch das dritte Chloratom in dieser Verbindung an den Benzolring gelagert angenommen werden muss. — Zu der merkwürdigen, von uns schon früher[1]) hervorgehobenen Erscheinung, dass, während die β-Bromirung im einfachen Chinolinmolekül mit Vorliebe erfolgt, die analoge Substitution durch Chlor für dieselbe Stelle bisher auf keine Weise erreicht werden konnte und das β-Chlorchinolin bis heute noch unbekannt ist, — finden wir hier also ein Seitenstück.

Dass dieser Unterschied in der Reactionsneigung des Chinolins zum Brom im Gegensatz zum Chlor übrigens ein durchgreifenderer und weitgehender ist, dürfte daraus hervorgehen, dass wir inzwischen auch noch andere Beispiele für diese Erscheinung beobachten konnten. Eine besonders auffallende Reaction dieser Art, die wir übrigens auch schon gelegentlich beschrieben haben, bezieht sich auf das neuerdings der Untersuchung zugänglich gemachte γ-Amidochinolin, das in salzsaurer Lösung über das Diazoderivat ziemlich glatt in das entsprechende γ-Chlorchinolin umgesetzt wird, während in bromwasserstoffsaurer Lösung beim Eintragen der Nitritlösung nicht die Bildung der Diazoverbindung eintritt, sondern Bromsubstitution in die βStellung erfolgt und nahezu quantitativ βBrom-γ-amidochinolin gebildet wird.

Freiburg, Ende November 1895.

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 137.

Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

V.

1. Die anziehende Wirkung der Nitrogruppe.

a) Vor längerer Zeit machte E. Lellmann[1]) die Beobachtung, dass die drei Nitraniline in verschieden starker Weise sich mit Chlorwasserstoffsäure verbinden. Er stellte folgende Versuche an: Von allen drei salzsauren Salzen wurden 0,6504 Grm. in möglichst gleich grossen Tiegeln mit 9 Ccm. H_2O versetzt. Nach 8 Tagen wurden sie unter eine Glasglocke gestellt, unter welcher sich Schwefelsäure und Aetznatron befanden. Nach 14 Tagen waren Wasser und frei gewordene Salzsäure vollständig absorbirt. Die sodann vorgenommenen Chlorbestimmungen ergaben, dass von

o-Nitranilin, HCl . . .	9,64 %,
p-Nitranilin, HCl . . .	5,21 %,
m-Nitranilin, HCl . . .	0,84 %,

in Base und Säure zerlegt waren.

Beim zweiten Versuch wurden gleich grosse Quantitäten der salzsauren Nitraniline (0,5139 Grm.) in gleich grossen Kölbchen mit derselben Wassermenge (27 Ccm.) bis zum beginnenden Sieden auf einem gleichmässig erhitzten Sandbade erwärmt und dann bei 75° bis zur Trockne verdampft. Es ergab sich, dass vom

o-Nitranilin, HCl . . .	63,8 %,
p-Nitranilin, HCl . . .	13,1 %,
m-Nitranilin, HCl . . .	3,4 %,

in Base und Säure zerlegt waren.

Diese Thatsachen lassen sich durch unsere Benzolconfiguration auf durchaus ungezwungene Weise erklären. Die Amidogruppe erfährt durch die o- und p-ständige Nitrogruppe eine Anziehung. Diesem Einflusse folgend wird das NH_2 seine Lage verändern, d. h. sich der Nitrogruppe zuneigen[2]),

[1]) E. Lellmann, Ber. 17, 2712.

[2]) Vergl. die Zeichnung dies. Journ. [2] 48, 317.

weshalb aber dem HCl die Möglichkeit weiterer Bindung genommen ist. Natürlich übt die Nitrogruppe in der o-Stellung eine viel grössere Anziehung aus, da sie dem NH_2 näher steht, wodurch dann eine leichtere Zersetzlichkeit des salzsauren Salzes bedingt ist. In der m-Stellung dagegen kommt der Einfluss negativer Substituenten nicht in dieser hervorragenden Weise zur Geltung. Auch wird hierbei keine Lagenveränderung der Amidogruppe bewirkt, und ist deshalb ein Grund zur Abspaltung der Salzsäure nicht oder wenigstens nicht in der Art vorhanden, wie bei dem o- und p-Derivat.

b) o- und p-Bromnitrobenzol geben mit Ammoniak, worauf Lellmann ebenfalls aufmerksam macht, die entsprechenden Nitraniline, während Ammoniak auf m-Bromnitrobenzol und Brombenzol nicht einwirkt.[1]) In fast gleicher Weise verhalten sich die Dinitrobenzole gegen alkoholisches Ammoniak und ähnlich gegen alkoholisches Kali.[2]) Mit letzterem geben das o- und p-Derivat Nitranisole oder Phenetole, der Metakörper dagegen Dinitroazoxybenzol.

Die Bildung von o- und p-Nitranilin aus dem betreffenden Bromnitro- oder Dinitrobenzol mit Ammoniak oder Kalilauge erklärt sich aus der anziehenden Wirkung, welche die Nitrogruppe in dieser Stellung auf das NH_2 ausübt, wodurch der Ersatz des Broms und der Nitrogruppe durch NH_2, bezw. OH leichter vor sich gehen kann. Bei den m-Körpern fällt dieser Grund weg. Die Bildung der Anisole, bezw. Phenetole ist wohl durch die Umsetzung des o- und p-Nitrophenolkaliums mit dem Alkohol bewirkt worden.

c) m-Nitranilin und Anilin werden beim Kochen mit Alkalien nicht angegriffen, während o- und p-Nitranilin unter Entbindung von Ammoniak die betreffenden Nitrophenole liefern. Dem m-Nitranilin stellt sich in seinem Verhalten das Nitrotoluidin, $C_6H_3CH_3.NO_2.NH_2$, 1.2.4, an die Seite, während das $C_6H_3CH_3NO_2.NH_2$, 1.3.4 mit Alkalien Nitrokresole liefert und sich so mit dem o-Nitranilin gleich verhält.

Die Erklärung dieser Beobachtungen bildet ebenfalls keine Schwierigkeiten. Durch die Nitrogruppe in o- und p-Stellung

---

[1]) Vergl. auch M. Schöpf, Ber. 24, 3371 u. P. Fischer, das. S. 3785.
[2]) Vergl. C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays Bas 13, 101.

wird der basische Charakter einer Amidogruppe verringert, der saure einer Hydroxylgruppe dagegen vergrössert. Daher wirkt die Nitrogruppe unter dem Einflusse des Alkalis dahin, letzteres in die Stellung zu bringen, welche der grössten Kraftwirkung entspricht, also nach o- und p.

d) Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Nitranisole werden o- und p-Verbindung in die entsprechenden Nitraniline umgewandelt, während das m-Derivat und das Anisol selbst nicht zerlegt werden.

Ein derartiger Unterschied lässt sich ebenfalls mit unserer Benzolconfiguration in Einklang bringen. Die Methoxylgruppe wird in o- und p-Stellung in geringerem Maasse beeinflusst von der Nitrogruppe als das NH_2. Deshalb findet auch hier der Umtausch aus denselben Gründen statt wie im vorhergehenden Beispiel, während für das m-Derivat das dort Gesagte ebenfalls gilt.

e) m-Nitranilin addirt sich selbst an mit Benzol verdünntes Phenylsenföl ohne Schwierigkeit, aber nicht so bereitwillig wie Anilin, während das p-Nitranilin[1]) unter denselben Verhältnissen nicht mehr reagirt, jedoch nach Lellmann's nicht ganz abgeschlossenen Versuchen bei vierstündigem Erhitzen mit Phenylsenföl auf 100° ohne Verdünnungsmittel den o-Nitrodiphenylthioharnstoff bildet. Beim o-Nitranilin ist ein Additionsprodukt viel schwerer zu erzielen; es scheint jedoch, als ob beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf 180° etwas o-Nitrothiocarbanilid entsteht.

Auch hier übt also die durch die anziehende Wirkung der Nitrogruppe hervorgerufene Lagenveränderung der NH_2-Gruppe in o- und p-Stellung ihren hindernden Einfluss aus.

2. Weiteres über Verschiedenheit der o- und p-Derivate gegenüber den m-Verbindungen.

Des Weiteren bemerkte Lellmann andere auffallende Eigenthümlichkeiten in dem Verhalten verschiedener Benzoldisubstitutionsprodukte, welche ebenfalls durch die von mir gegebene Configuration eine genügende Erklärung finden.

a) Von den drei Xylolen werden die o- und p-Verbindung

[1]) Losanitsch, Ber 14, 2365.

leicht in die entsprechenden Toluylsäuren übergeführt, während dies bei dem m-Körper bedeutend schwerer von statten geht.

b) Von den drei Oxybenzoësäuren geben nur die o- und p-Verbindung mit HCl bei höherer Temperatur Phenol; die Zersetzung der m-Oxybenzoësäure ist bis jetzt unter diesen Bedingungen nicht gelungen, ebenso wenig wie die der Benzoësäure.

Die schwierigere Zersetzbarkeit der m-Verbindungen in diesen Fällen lässt sich dadurch erklären, dass nach unserer Benzolconfiguration die beiden in dieser Stellung befindlichen Substituenten so zu sagen einander beschützen, d. h. mit ihrer Masse decken, wodurch die Einwirkung des betreffenden Reagens erschwert wird. Bei der o- und p-Oxybenzoësäure kommt noch hinzu, dass die Carboxylgruppe durch das Hydroxyl angezogen und deshalb aus ihrer gewöhnlichen Lage abgelenkt wird, wodurch die Chlorwasserstoffsäure leichter einwirken kann, während diese Ursache bei der Benzoësäure nicht mehr vorhanden ist.

c) Bei der Oxydation der drei Nitrobenzaldehyde zu den entsprechenden Säuren scheinen ebenfalls Unterschiede hervorzutreten. Die m-Verbindung wird bekanntlich leicht durch Salpetersäure oxydirt, aber immerhin schwerer als Benzaldehyd selbst, während das p-Derivat sogar bei längerem Kochen mit nicht zu verdünnter Salpetersäure sich kaum verändert. Ueber die Oxydation des o-Körpers durch Salpetersäure liegt bisher keine Angabe vor; man wird jedoch annehmen können, dass, wie bei den o-Verbindungen meistens, die Oxydation nicht so leicht erfolgt, wie beim m-Derivat.

d) m-Oxybenzoësäure wird gleich der Benzoësäure durch Na-Amalgam zu dem entsprechenden Alkohol reducirt und unterscheidet sich dadurch von den beiden isomeren Verbindungen.

Die beiden letzten Fälle bilden ein Analogon zu V. Meyer's Gesetz über die Esterificirung aromatischer Säuren. Hierher gehören auch die von J. J. Sudborough[1]) gemachten Beobachtungen über die substituirten Benzoylchloride bezüglich ihres Verhaltens gegen Alkali sowie der substituirten Säure-

[1]) J. J. Sudborough, Chem. News. 71, 239.

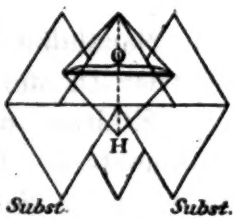
nitrile, bezw. Säureamide hinsichtlich der Hydrolyse, wobei die Beobachtung gemacht wurde, dass m-substituirte Verbindungen leicht, die einfach o-substituirten schwerer und die zweifach o-substituirten fast nicht reagiren. Die Beobachtung in Betreff der diorthosubstituirten Säureamide war schon früher von Claus gemacht worden. Auch dürfte hier die das entgegengesetzte Verhalten (nämlich des Schutzes der Nitrogruppe durch CO_2H und SO_3H) zeigende Beobachtung von M. Loesner[1]) Erwähnung verdienen, nach welcher Nitrobenzol, m- und p-Nitrobenzoësäure und m-Nitrobenzolsulfosäure durch Reduction mittelst arseniger Säure in alkalischer Lösung in die entsprechenden Azoxyverbindungen übergehen, während dies nicht der Fall ist bei den o-substituirten wie o-Nitrotoluol, o-Nitrophenol und o-Nitrobenzoësäure. Ebenso gehört hierher das von Städel[2]) beobachtete auffallende Verhalten des Dinitrotoluidins, $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}H_2\overset{3}{N}O_2\overset{5}{N}O_2$, welches nach diesem Forscher mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung giebt.

In allen diesen Fällen ist die m-Verbindung leicht zugänglich. Die Erklärung dieser Erscheinung kann ohne Widerspruch mit dem vorher Gesagten gegeben werden. Hier wird nicht die Haftstelle des betreffenden Substituenten, die durch die andere in m-Stellung vorhandene Gruppe geschützt ist, in Angriff genommen, sondern der Substituent selbst. Dasselbe kann man allerdings auch bezüglich des m-Xylols sagen; jedoch zeigen die hier behandelten Verbindungen gegenüber dem m-Xylol einen grossen Unterschied. Bei diesem sind es zwei Methylgruppen, die sich gegenseitig zu schützen vermögen; wenn eine Oxydation stattfände, müssten dieselben eine Ablenkung aus der gewöhnlich eingenommenen Lage erfahren, da sie sich anderen Falls in ihren Bewegungen stören würden. Die sie in jener Lage festhaltende Kraft scheint mit den bisher verwendeten Oxydationsmitteln nicht überwunden worden zu sein, wenigstens nicht unter den von den betreffenden Forschern angewandten Bedingungen. Bezüglich der CHO- und COOH-Gruppe ist eine Ablenkung aus dieser Lage anzunehmen, die hervorgerufen wird, eines Theils durch die Schwere des

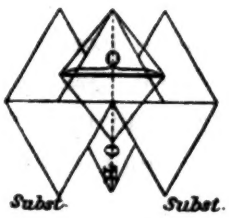
[1]) D.R.P. Nr. 77563 vom 15. Dec. 1893.
[2]) A. Städel, Ann. Chem. 217, 183.

O, bezw. O und OH, anderen Theils durch den von jenen erfüllten Raum, sowie auch hier die erschütternde Wirkung von einer so langen und schweren Kette gegenüber dem Benzolkern in Betracht käme, falls dieselbe sich immer in Schwingungen befände. In dieser abgelenkten Lagerung fällt die schützende Wirkung des m-Substituenten weg.

Ebenso haben wir eine Ablenkung bei den o- und p-Derivaten, welche, wohl durch eine anziehende Wirkung des o-, bezw. p-Substituenten mitbedingt, die COOH-, bezw. CHO-gruppe veranlasst, eine solche Lagerung anzunehmen, wie sie die Figur zeigt, wodurch die Einwirkung von Oxydations- und Reductionsmitteln, sowie des Alkohols sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.



Orthosubstituirter Benzaldehyd.



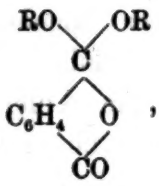
Orthosubstituirte Benzoësäure.

Es lässt sich auch auf diese Weise sehr wohl ein schützender Einfluss der Gruppen OH und COOH, bezw. CH_3 auf das NO_2, wie bei den Beobachtungen Loesner's annehmen. Vielleicht kann ich bei der später zu erörternden Frage über die Lagerungsverhältnisse in der Nitrogruppe selbst hierauf zurückkommen.

Die sich bei der Tetrachlorphtalsäure[1]) hinsichtlich der Esterbildung zeigende Ausnahme dürfte vorerst schwierig zu erklären sein, besonders aus dem Grunde, weil die Dinitrophtalsäure, NO_2, COOH, COOH, NO_2 1. 2. 3. 4, nach der Angabe von W. Will[2]) keinen Ester giebt, die Tetrachlorphtalsäure dagegen einen Monoester. Bei Verwendung des Anhydrids wäre die Erklärung leicht gewesen. Da jedoch das Hydrat zum Versuche benutzt wurde, ist es schwierig, einzu-

[1]) Ber. 27, 3149. [2]) Das. S. 3147.

sehen, warum die beiden Carboxylgruppen der Tetrachlorphtalsäure sich in der Weise binden sollten, wie dies von Graebe angegeben wurde und in folgender Formel zum Ausdruck gelangt:

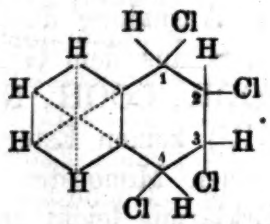


während wir für die oben erwähnte Dinitrophtalsäure dies nicht annehmen können.

3. Die Bildung der vier Dichlornaphtaline 1.2, 1.3, 1.4, 2.3, aus Naphtalintetrachlorid.

Bekanntlich lassen sich aus dem Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, durch geeignete Mittel die vier Dichlornaphtaline erhalten. So entsteht bei langsamem Erhitzen auf höhere Temperatur hauptsächlich 1.2-Dichlornaphtalin. Findet dagegen das Erwärmen sehr rasch statt, so bildet sich vorzugsweise die 1.4-Verbindung, während das 1.3- und nebenbei auch das 2.3-Derivat durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge aus dem Naphtalintetrachlorid entstehen.

Wenn wir nun nicht voraussetzen wollen, dass die austretenden Chlor-, bezw. Wasserstoffatome, bei ihrer Vereinigung zu Chlorwasserstoff eine längere oder kürzere Wanderung zurücklegen, so werden wir zu einer ganz bestimmten Annahme bezüglich der Bindung der Kohlenstoffatome geführt. Bei der Entstehung des 1.2-Dichlornaphtalins müssen wir uns den Vorgang folgendermaassen denken:



Das Wasserstoffatom des C_1 vereinigt sich mit dem Chloratom von C_3 oder C_4 und ebenso das von C_2 mit dem Chlor von C_4 oder C_3. Es bindet sich also C_1 mit C_3 und C_2 mit C_4

oder C_1 mit C_4 und C_2 mit C_3. Bei der Bildung von 1.4-Dichlornaphthalin kann sich C_1 mit C_2 oder C_3 und C_4 mit C_3 oder C_2 vereinigen, bei der von 1.3-Dichlornaphtalin C_1 mit C_2 oder C_4 und C_3 mit C_4 oder C_2, bei der von 2.3-Dichlornaphtalin C_2 mit C_1 oder C_4 und C_3 mit C_4 oder C_1. Die Entstehung der drei letzteren Dichlornaphtaline lässt sich durch die Kekulé'sche Annahme von abwechselnd doppelter und einfacher Bindung erklären, nicht aber die des 1.2-Dichlornaphtalins, falls man nicht, wie oben erwähnt, eine Wanderung der Atome bei der Reaction annehmen wollte. Nun entsteht aber gerade das 1.2-Dichlornaphtalin bei niederer Temperatur als die 1.4-Verbindung. Mithin fällt auch noch dieser Umstand mit in die Wagschale, da man im entgegengesetzten Falle annehmen könnte, die höhere Temperatur bewirke eine lebhaftere Bewegung der Einzelatome und begünstige deshalb diese Umsetzung. So bleibt nur noch die Erklärung möglich, die Bindung der Kohlenstoffatome in dem einen Benzolkerne des Naphtalins ist eine centrische. Daraus folgt aber auch eine derartige Zusammensetzung für den anderen Theil und mithin auch für den Benzolkern selbst.

Notiz über die Zusammensetzung und die Constitution des Cubans;

von

R. Schneider.

Die Angaben über die Zusammensetzung dieses zuerst von Breithaupt[1]) beschriebenen seltenen Minerals weichen so erheblich von einander ab, dass die Aufstellung einer allseitig zutreffenden Formel bisher nicht möglich war. Während die Analyse von Scheidhauer[2])

22,96 % Kupfer,
42,51 % Eisen und
34,78 % Schwefel

ergab, — Zahlen, aus denen sich die empirische Formel

[1]) Pogg. Ann. 59, 325. [2]) Das. 64, 280.

$CuFe_2S_3$ ableitet, fanden Eastwick, Magee und Stevens[1]) bei der Untersuchung eines Erzes von angeblich derselben Fundstätte (Barracanao auf Cuba) im Mittel aus drei ziemlich gut übereinstimmenden Analysen

20,81 % Kupfer,
39,29 % Eisen und
40,08 % Schwefel,

welchem Zahlenverhältniss annähernd der formularische Ausdruck $CuFe_2S_4$ entspricht.

Die vorliegende Zusammensetzungsdifferenz ist, wie man sieht, keine geringe: sie entspricht auf 1 At. Kupfer und 2 At. Eisen einem vollen Atom Schwefel und sie ist demnach zu erheblich, als dass man berechtigt wäre, in beiden Fällen auf ein und dieselbe Mineralspecies zu erkennen.

Unter diesen Umständen und da es für die Angaben von Scheidhauer bisher an einer Bestätigung fehlte, erschien zur Klärung des Sachverhalts eine erneute Analyse angezeigt. Das dazu benutzte Material, den Beständen des Mineralien-Cabinets der hiesigen Universität entnommen, verdankt der Verf. der Güte des Herrn C. Klein. Dasselbe stimmte in seinen äusseren Eigenschaften mit dem von Breithaupt beschriebenen (und von Scheidhauer untersuchten) Minerale vollkommen überein.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

I. 1. 0,296 Grm., durch Königswasser zersetzt, gaben 0,090 Grm. Kupferoxyd und 0,174 Grm. Eisenoxyd.

2. 0,215 Grm., mit Salpeter und etwas Kali im Silbertiegel geschmolzen, gaben 0,538 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,494 Grm. (ebenso wie unter I, 2 zersetzt, doch alle drei Bestandtheile aus einer Menge bestimmt) gaben 0,142 Grm. Kupferoxyd, 0,300 Grm. Eisenoxyd und 1,2235 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen zeigen eine unverkennbare Annäherung an die von Scheidhauer erhaltenen und sie führen wie diese zu der empirischen Formel $CuFe_2S_3$.

	Berechnet nach $CuFe_2S_3$:	Scheidhauer:	Schneider: 1.	2.
Cu	23,38	22,96	24,32	23,00 %
Fe	41,25	42,51	41,15	42,51 „
S	35,37	34,78	34,37	34,01 „
	100,00	100,25	99,84	99,52 %.

[1]) Dana, Syst. of Min. 2, 68.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass die Analyse von Scheidhauer, auf das ursprünglich von Breithaupt beschriebene Erz bezogen, vollkommen richtig ist und dass daher seine Angaben durch die späteren Analysen von Eastwick etc. keineswegs als widerlegt angesehen werden dürfen.

Da indess auch die Analysen der letztgenannten Chemiker untereinander eine gute Uebereinstimmung zeigen, so lässt sich kaum bezweifeln, dass auch sie die Zusammensetzung des von ihnen untersuchten Materials richtig angegeben haben. Stammte daher dies Material, wie ausdrücklich hervorgehoben ist, gleichfalls von Barracanao auf Cuba, so darf man schliessen, dass auf dieser Fundstätte verschiedene Erze von wesentlich abweichender Zusammensetzung nebeneinander vorkommen und man wird, um Verwechslungen vorzubeugen, nicht umhinkönnen, für jedes einzelne eine besondere Bezeichnung zu wählen.

Wird also für das zuerst von Breithaupt beschriebene Mineral der Name „Cuban" beibehalten, so muss dem von Eastwick etc. untersuchten Erz ein anderer Name beigelegt werden. Man nenne es nach seinem Fundort „*Barracanit*" oder man bezeichne es, da es seiner Zusammensetzung nach gleichsam als eine Addition von 1 Mol. Kupferkies und 2 Mol. Eisenkies erscheint (worauf schon Rammelsberg[1]) aufmerksam gemacht hat) als „*Cupropyrit*"; in jedem Falle wäre dann der Verwechslung mit Cuban sicher vorgebeugt.

Was die Constitution des Cubans betrifft, so lässt sich derselbe (nach der Ansicht von Kenngott) auffassen als ein *Buntkupfererz*, worin $^2/_3$ des Cu_2S durch das diesem isomorphe FeS vertreten sind. Dieser Auffassung würde die folgende Formel Ausdruck geben: $\left.\begin{matrix} Cu_2S \\ 2\,FeS \end{matrix}\right\} Fe_2S_3$. In ziemlich naher Uebereinstimmung mit dieser Auffassung hat Zirkel[2]) darauf hingewiesen, dass die empirische Formel $CuFe_2S_3$ gedeutet werden kann als $Cu_2S + Fe_4S_5$. Setzt man aber $Fe_4S_5 = 3\,FeS, FeS_2$,

[1]) Handb. d. Mineralchemie 1860, S. 118.
[2]) Lehrbuch 1886, S. 352.

so würde sich für den Cuban die folgende rationelle Formel ergeben:

$$Cu_2S,\ FeS,\ FeS,\ FeS\}\ FeS_2\ ^1)$$

und er würde sich dann dem *Sternbergit*

$$Ag_2S,\ FeS,\ FeS,\ FeS\}\ FeS_2$$

als Analogon zur Seite stellen.

Im Sinne dieser Zeichen aufgefasst, erscheinen Cuban und Sternbergit als die natürlichen Prototypen jener ansehnlichen Reihe von krystallisirten Sulfosalzen, die der Verf. kennen gelehrt hat und die nach dem allgemeinen Schema

$$\overset{II}{X}S,\ \overset{II}{X}S,\ \overset{II}{X}S,\ \overset{II}{X}S\}\ \overset{IV}{Z}S_2$$

zusammengesetzt sind, worin X eine zweiwerthige Gruppe oder ein zweiwerthiges Element, Z eine vierwerthige Gruppe oder ein vierwerthiges Element bedeutet.

Die folgende Zusammenstellung, in welche als Beispiele nur einige der betreffenden Sulfosalze aufgenommen sind,

---

[1]) Das Verhalten des Cubans gegen Silbernitrat scheint zu Gunsten dieser Formel zu sprechen. Behandelt man nämlich das sehr fein gepulverte (am besten das geschlämmte) Mineral mit einem Ueberschuss von verdünnter Silbernitratlösung bei Luftabschluss (im ganz gefüllten Stöpselglase) unter häufigem Umschütteln, so findet allmählich, indem sich das Pulver schwarz färbt, Einwirkung statt, die indes nur sehr langsam fortschreitet, — der Art, dass selbst nach wochenlanger Behandlung nur ein kleinerer Theil des Minerals zersetzt ist. Bei einem Versuche betrug nach sechswöchiger Behandlung der zersetzte Theil nur etwa $^1/_8$ vom Ganzen.

Die Lösung enthält neben dem Ueberschuss von Silbernitrat das Kupfer als Cuprinitrat, das Eisen als Ferronitrat; das Verhältniss des gelösten Kupfers zum gelösten Eisen ist sehr nahe das von 2 : 3. Hiernach scheint die Zersetzuug, soweit sie überhaupt erfolgt, im Sinne der Gleichung zu verlaufen:

$$Cu_2S,\ 3FeS\}\ FeS_2 + 10\,AgNO_3 = 4Ag_2S\}\ FeS_2 + 2\,CuN_2O_6 + 3FeN_2O_6 + Ag_2.$$

Eine ganz analoge Zersetzung erfährt, wie der Verf. (Pogg. Ann. 138, 302) gezeigt hat, das Sulfosalz $Na_2S,\ FeS\}\ FeS_2$ durch Silbernitrat und zwar nach der Gleichung:

$$Na_2S,\ FeS\}\ FeS_2 + 4AgNO_3 = 2Ag_2S\}\ FeS_2 + 2\,NaNO_3 + FeN_2O_6.$$

lässt ohne Weiteres die hier obwaltenden Analogien deutlich hervortreten.

Sternbergit = Ag_2S, FeS, FeS, FeS} FeS_2
Cuban = Cu_2S, FeS, FeS, FeS} FeS_2
K_2S, Cu_2S, Cu_2S, Cu_2S} Cu_2S_2 [1])
K_2S, PtS, PtS, PtS} SnS_2 [2])
Na_2S, PtS, PtS, PtS} SnS_2
K_2S, PtS, PtS, PtS} PtS_2 [3])
Na_2S, PtS, PtS, PtS} PtS_2
PtS, PtS, PtS, PtS} SnS_2. [4])

Berlin, im November 1895.

Eine einfache Darstellungsweise des Trichlortoluchinons;

von

K. Elbs und **E. Brunnschweiler.**

Bei Untersuchungen über die Chlorirung von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin durch Elektrolyse der Lösungen genannter Basen in überschüssiger Salzsäure entstanden neben gechlorten Aminen aus Anilin und o-Toluidin bei längerer Elektrolyse stets erhebliche Mengen gechlorter Chinone. Zur Feststellung der Identität eines dieser Produkte mit dem Trichlortoluchinon bedurften wir dieser bisher nur auf grossen Umwegen erhältlichen Substanz, suchten nach einer bequemen Darstellungsweise und fanden sie in der gleichzeitigen Einwirkung von Salzsäure und Chromsäure auf technisches o-Toluidin. 20 Grm. o-Toluidin werden in einem etwa 3 Lit. fassenden Kolben in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst, 700 Ccm. rohe conc. Salzsäure zugegeben und im Verlauf einer Stunde mit 190 Grm. trocknem, gepulvertem Natriumbichromat in kleinen Antheilen versetzt. Durch häufiges Umschütteln ist für gründliche Mischung zu sorgen und durch Kühlung mit Wasser ein Ansteigen der Temperatur über 30°—40° zu verhüten. Nach dem Eintragen des Bichromates

[1]) Pogg. Ann. 138, 311. [2]) Das. S. 612. [3]) Das. S. 604.
[4]) Das. 148, 635.

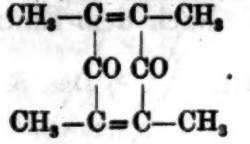
bleibt das Gemisch 2 Stunden lang stehen, wird dann $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit 1 Lit. Wasser versetzt und an der Saugpumpe filtrirt. Die krümlige, braune Masse enthält viel niedrig gechlorte Chinone, welche nach dem von Graebe bei der Gewinnung des Chloranils angewandten Verfahren[1]) theilweise in Trichlortoluchinon verwandelt werden können. Zu diesem Zwecke wird der Trichterinhalt mit wenig conc. Salzsäure in den Kolben zurückgespült, 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser versetzt, filtrirt und ohne auszuwaschen mit verdünnter Salzsäure wieder in den Kolben gespült. Nach Zusatz von einigen Gramm Bichromat wird nochmals $^1/_4$ Stunde lang erwärmt, hierauf filtrirt und ausgewaschen. Durch zweimaliges Decken mit Alkohol entfernt man eine beträchtliche Menge brauner Substanzen; das zurückbleibende schmutzig gelbe Pulver wird aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Kommt es nicht auf völlig reines Material an, so genügt es auch, das Rohprodukt mit einer kleinen Menge Benzol auszukochen; der Rückstand sowohl wie die aus der Benzollösung sich abscheidenden Krystalle sind annähernd rein. 20 Grm. o-Toluidin liefern 16—17 Grm. Trichlortoluchinon. Auf ganz analoge Weise lässt sich aus Anilin Chloranil gewinnen; wenn jedoch p-Phenylendiamin zur Verfügung steht, so ist die von Graebe angegebene Methode zur Darstellung des Chloranils vorzuziehen; denn 20 Grm. Anilin liefern durchschnittlich nur 16 Grm. Tetrachlorchinon.

[1]) Ann. Chem. **263**, 19.

Berichtigungen.

Bd. 51.

S. 96 Z. 3 v. u. lies statt Chlorwasserstoffsäure: Rhodanwasserstoffsäure.
S. 254 Z. 5 v. o. lies statt Alkylgruppe: Aethoxylgruppe.
S. 312 Z. 12 v. o. lies statt $CH_3.CH_2.CH_3$: $CH_3.CCl_2.CH_3$.
S. 332 Z. 6 v. u. lies statt Phenyl-β-: p-Tolyl-β-.
S. 539 Z. 4 v. o. muss die letzte Formel also gesetzt werden:



Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1895.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **51** und **52.**

Sachregister.

Acethydrazid (G. Schöfer u. N. Schwan) **51**, 185.

Acetylendicarbonsäure, über die directe Bildung von Chlorfumarsäure aus Salzsäure u. A. (A. Michael) **52**, 321.

Acetylenkohlenwasserstoffe, über die Einw. von unterchloriger Säure auf bisubstituirte A. (A. Faworsky) **51**, 533; auf Dimethylacetylen S. 549; auf Aethylpropylacetylen S. 558.

Aconitsäure, Verhalten der A. u. deren Aether gegen Halogene (A. Michael) **52**, 341.

Aequivalenz, über chemische Ae. (R. von Rothenburg) **51**, 577.

Aethylendiphenylsulfon, Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Ae.s (R. Otto) **51**, 285.

Aethylenditolylsulfon, Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Ae.s (R. Otto) **51**, 285.

Aethylenkohlenwasserstoffe, üb. Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und haloïdsubstituirter Oxyde der Ae. (A. Faworsky) **51**, 533.

Alkohole, üb. Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter A. u. haloïdsubstituirter Oxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe (A. Faworsky) **51**, 533.

Alkylene, Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogen-A.n gegen Natrium u. ähnlich wirkende Metalle einerseits u. Mercaptide andererseits (R. Otto u. K. Mühle) **51**, 517; Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogen-A. (R. Otto) **51**, 285.

Alloïsomerie, Untersuchungen über A. III. (A. Michael) **52**, 289; über die Gesetze der A. u. Anwendung derselben zur Classification ungesättigter organischer Verbindungen (A. Michael) **52**, 344.

o-Ameisenäther, über die Einw. von o-A. auf primäre aromatische Amine (R. Walther) **52**, 429.

Amide, über den Wärmewerth der A. einbasischer Säuren (F. Stohmann u. R. Schmidt) **52**, 59; Notiz über die Umwandlung der

Nitrile in A. durch Wasserstoffsuperoxyd (J. Deinert) **52**, 431.
o-Amidobenzylamine, zur Kenntniss der o-A. (M. Busch) 1. Mitth. **51**, 113; Experimentelles S. 125; o-Amidobenzylmethylamin S. 131; o-Amidobenzyläthylamin S. 133; o-Amidodibenzylamin S. 257; o-Amidobenzylanilin S. 261; o-Amidobenzyl-p-toluidin S. 268; o-Amidobenzyl-o-toluidin S. 272; Acetyl-β-Phendihydrotriazin S. 277; Benzoyl-β-Phendihydrotriazin S. 280; 2. Mitth. **52**, 373; o-Amidobenzyl-o-chloranilin S. 374; o-Amidobenzyl-m-chloranilin S. 377; o-Amidobenzyl-p-chloranilin S. 380; über o-Amidobenzyl-p-phenetidin S. 396; o-Amidobenzyl-o-anisidin S. 401; o-Amidobenzyl-p-anisidin S. 404; o-Amidobenzyl-α-naphtylamin S. 406; o-Amidobenzyl-β-naphtylamin S. 410.
Amidokörpor, Oxydationsversuche mit einigen durch die Einw. von o-, resp. p-Toluolsulfonchlorid auf A. erhaltenen Derivaten (J. Tröger u. P. W. Uhlmann) **51**, 485.
Amidosäuren, über Hydrazide substituirter A. (R. Radenhausen) **52**, 433; Darstellung von Estern substituirter A. S. 434; Hydrazinhydrat u. Ester substituirter A. S. 442.
Amidosulfosäuren, über die Acetylirung aromatischer (A. W. Vaubel) **51**, 446.
Amine, zur Kenntniss am Stickstoff geschwefelter A. (A. Edinger) **51**, 91; über eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer A. (O. Kym) **51**, 325; über die Einw. von Orthoameisensäureäther auf primäre aromatische A. (R. Walther) **52**, 429.
Amylendiphenylsulfone, über A. (R. Otto) **51**, 305.
Anethol, Beiträge zur Kenntniss des A.s (C. Hell) **51**, 422; über die Einwirkung des Broms auf A. 1. Mitth. (C. Hell u. G. Gärttner) **51**, 414; 2. Mitth. (C. Hell u. O. von Günthert) **52**, 193.
Anilide, über den Wärmewerth der A. einbasischer Säuren (F. Stohmann u. R. Schmidt) **52**, 59.
Antimonoxydhydrat, über das Pyro-A. (C. Serono) **51**, 97.
Antipyrin, zur Kenntniss der A.-Synthese (R. von Rothenburg) **51**, 159, 572.
Apparate, über zwei neue Laboratoriums-A. (C. V. Schon) **51**, 100.
Argon, ein neuer Gemengtheil der Atmosphäre (Lord Rayleigh u. W. Ramsay) **51**, 214.
Arsenite, Beiträge zur Kenntniss der A. (A. Stavenhagen) **51**, 1.
Attractions-Geschwindigkeit, zur Bestimmung der chemischen A. (N. Teclu) **52**, 277.
Azide, Hydrazide u. A. organischer Säuren, s. Hydrazide.
Azofarbstoffe, über die bei der Bildung von A.n sich zeigenden Gesetzmässigkeiten (W. Vaubel) **52**, 284.

Benzazid, über B. (Th. Curtius) **52**, 210; Versuche, welche angestellt wurden, um B. zu reduciren S. 217; substituirte B.e (A. Struve u. R. Radenhausen) S. 228 ff.
Benzhydrazid, Zusätze zu der Abhandl.: „Ueber das B." von G. Struve (Th. Curtius) **52**, 273; Zusätze zu der Abh.: „Die drei Mono-Nitro-B.e" von O. Trachmann (Th. Curtius) S. 274.
Benzoësäure, über die Einwirkung von Brom auf Ester der B. (P. Kauschke) **51**, 210, 212; über Azide substituirter B.n (A. Struve u. R. Radenhausen) **52**, 227.
Benzoïn, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf B. u. Desoxy-B. (Th. Curtius u. A. Blumer) **52**, 117.
Benzoïnhydrazin, über B. (Th. Curtius u. A. Blumer) **52**, 124; Acetyl-B. S. 127; Natriumsalze des B.s S. 128; Einw. von Aldehyden u. Ketonen auf B. S. 129.
Benzol, über die Wasserlöslichkeit einiger Disubstitutionsprodukte des B.s (W. Vaubel) **51**, 444; **52**, 72; über das Verhalten einiger B.-Derivate gegen nascirendes Brom (W. Vaubel) 4. Mitth. **52**, 417.
Benzolhydrazine, Bemerkung zu der Arbeit der Herren Curtius u. Dedichen: „Synthesen von B.n mittelst Hydrazinhydrat" (A. Purgotti) **51**, 111; Erwiderung hierauf

(Th. Curtius) **52,** 272; Zusätze zu der Abhandl.: „Synthesen von B.n mittelst Hydrazinhydrat" von Th. Curtius u. G. M. Dedichen (Th. Curtius) **52,** 272.
Benzolkern, der B. (W. Vaubel) 4. Abhandl. **51,** 444; 5. Abhandl. **52,** 548.
Benzonitril, zur Kenntniss einiger substituirter B.e (A. Claus) **51,** 399.
Benzopyridazolone, über B. (R. von Rothenburg) **51,** 147.
Benzylbenzamid, o-Halogen-B.e u. o-Oxy-B. (M. Busch) **51,** 281.
Berichtigungen **51,** 592. **52,** 560.
Bernsteinsäure, Entbromung von Isodibrom-B. (A. Michael) **52,** 319; Ueberführung von Isodibrom-B. in Dibrom-B. S. 323; Chlormaleïnsäure aus Dichlor-B. S. 331, 333; Ueberführung der Dichlor-B. in Weinsäure S. 335.
Bindungswärme, s. Krystallwasser.
Bishydrazicarbonyl (Diharnstoff) (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52,** 482; Diammoniumsalz des B.s S. 481.
Brenztraubensäure, Verhalten der Mesadichlor-B. gegen Wasser (A. Michael) **52,** 337.
Brenzweinsäure, Entbromung von Citradibrom-B. (A. Michael) **52,** 319; Verhalten der Citradichlor-B. gegen Barythydrat S. 339.
Bromaddition, über B. (A. Michael) **52,** 291.
Butylendiphenylsulfon, über Iso-B. (R. Otto) **51,** 297; über Pseudo-B. S. 303.

Calorimetrische Untersuchungen (F. Stohmann). 34. Abhandl.: über den Wärmewerth der Amide u. Anilide einbasischer Säuren (F. Stohmann u. R. Schmidt) **52,** 59; s. a. Krystallwasser.
Carbaminsäure, Hydrazid der C. (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52,** 465; Azid der C. S. 467.
Carbazid (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52,** 472.
Carbohydrazid (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52,** 469.
Carbonamid, Hydrazidi-C. (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52,** 468; Hydrazidithio-C. S. 483.
Carbonsäureester, Hydrazi-C. (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52,** 476; Azo-C. S. 478.
Cassiaöl, über das Vorkommen des o-Cumaraldehydmethyläthers im C. (J. Bertram u. R. Kürsten) **51,** 316.
Chinazolinverbindungen, Synthesen von Ch. (St. von Niementowski) **51,** 564; s. a. o-Amidobenzylamine.
Chinolin, über m-ana-Ch. (A. Claus u. A. Ammelburg) **51,** 415; über o-p-Dibrom-Ch. (A. Claus u. A. Caroselli) **51,** 477; über o-ana-Dibrom-Ch. (A. Claus u. F. Wolf) S. 490.
Chloracetol, Verhalten des Ch.s gegen Mercaptide (R. Otto) **51,** 311.
Chloroform, Verhalten des Ch.s gegen Natriumphenylmercaptid (R. Otto) **51,** 314.
Citraconsäure, relative Leichtigkeit der CO_2-Abspaltung aus dem Silbersalz der Brom-C. (A. Michael) **52,** 315; Reduction der C. in saurer Lösung S. 317.
Condensationsprodukte, zur quantitativen Bestimmung von C.n (G. Wendt) **51,** 344.
Configurationslehre, über die Unhaltbarkeit der Wislicenus-van't Hoff'schen C. (A. Michael) **52,** 359.
Crotonsäure, relative Leichtigkeit der CO_2-Abspaltung aus den Silbersalzen der β-Chlor-C.n (A. Michael u. F. H. Clark) **52,** 326; Ueberführung der β-Chlorallo-C. in β-Chlor-C. S. 327.
Cuban, Notiz über die Zusammensetzung u. die Constitution des C.s (R. Schneider) **52,** 555.
o-Cumaraldehydmethyläther, über das Vorkommen des o-C. im Cassiaöl (J. Bertram u. R. Kürsten) **51,** 316.
Cyanessigsäureäthylester, über Einwirkung von C. auf Diazo-m-Nitrobenzolchlorid (P. W. Uhlmann) **51,** 218; auf Diazo-p-Nitrobenzolchlorid S. 225; auf Diazo-o-Nitrobenzolchlorid S. 228; Constitution und Bezeichnung der erhaltenen Produkte S. 230; über die Einwirk. einiger Diazoverbindungen auf C. (B. Marquardt) **52,** 160.

Dampfdichtenbestimmung, zu einem Referat (Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1890, S. 108) über D. (C. Schall) **51**, 448.
Diacetonitril, D. u. Abkömmlinge desselben (E. von Meyer) **52**, 83; Einw. von Chlor u. Brom auf D. S. 85; Darstellung einer Base $C_8H_9N_3$ aus D. S. 86; durch Addition aus D. hervorgehende Verbindungen S. 91; Einw. von Diazobenzolsalzen auf D. u. Abkömmlinge desselben S. 93; Einw. von Hydrazin auf D. S. 97; Einw. von Benzaldehyd auf D. S. 101.
Diamid, Zusätze zu der Abh.: „Derivate des D. mit geschlossener Atomgruppirung“ (Th. Curtius) **52**, 275.
Diamidobenzoësäuren, zur Kenntniss der D. I (C. Haeusermann u. H. Teichmann) **51**, 526; D. II. **52**, 428.
Diammoniumsalze (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52**, 481, 485, 488.
Diazobenzolimid, Versuche, um D. $C_6H_5 . N_3$ zu reduciren (Th. Curtius) **52**, 220.
Diazobenzolkaliumsulfit, zur Discussion über das isomere D. (A. Claus) **51**, 80.
Diazobenzolsalze, über Einwirkung von Cyanessigsäureäthylester auf Mononitro-D. (P. W. Uhlmann) **51**, 217. (B. Marquardt) **52**, 160.
Diazobenzolverbindungen, über die Constitution der D. (R. Walther) **51**, 528, 581.
Diazoessigester, substituirte Glycolsäureester aus D. (Th. Curtius u. N. Schwan) **51**, 357.
Diazohaloïde, Herrn Hantzsch's neueste Ansichten über D. (E. Bamberger) **51**, 585.
Disulfone s. Aethylendiphenylsulfon s. Aethylenditolylsulfon.

Flamme, zur Kenntniss der Fl. (N. Teclu). Forts. **52**, 145.
Formhydrazid (G. Schöfer u. N. Schwan) **51**, 180.
Fumarsäure, Diammoniumsalze der F. (H. A. Foersterling) **51**, 393; Darstellung u. Vergleich von Brommaleïnsäure u. Brom-F. verschiedenen Ursprungs (A. Michael) **52**, 295; über die relative Halogenwasserstoffabspaltung bei den Monohalogen-F.n S. 305; relative CO_2-Abspaltung aus dem Silbersalz der Brom-F. S. 311; über die directe Bildung von Chlor-F. aus Salzsäure u. Acetylendicarbonsäure S. 321; Ueberführung von Maleïnsäure in F. S. 323; relative Leichtigkeit der Halogenabspaltung bei Dibrom-F.ester S. 329; über das Hydrazid der F. (R. Radenhausen) **52**, 433, 451.

Glycinester, Benzoyl-Gl. (R. Radenhausen) **51**, 436; Acetyl-G. S. 437; Succinyl-G. S. 439; Phtalyl-G. S. 441; Einw. von Hydrazinhydrat auf diese Ester S. 442 ff.
Glycolazid (Th. Curtius) **52**, 225.
Glycolhydrazid, über das G. (Th. Curtius u. N. Schwan) **51**, 353, 365; Verbindungen des Gl.s mit Aldehyden u. Ketokörpern S. 367.
Glycolsäureester, über substituirte G. (Th. Curtius u. N. Schwan) **51**, 353; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf substituirte Gl. S. 362. — S. a. **52**, 276.
Guajakol, über die Einw. von Brom auf den G.-Ester der Benzoësäure (P. Kauschke) **51**, 210.

Harnstoff, H. u. Hydrazinhydrat (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52**, 465.
Hexylendisulfon, über H. (R. Otto) **51**, 308.
Hippurazid, H. u. seine Derivate (Th. Curtius) **52**, 252; Reactionen des H., welche unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff verlaufen S. 254; Derivate, welche H. unter Abspaltung von Stickstoff liefert S. 261; H. u. Wasser S. 262; Zersetzung von H. ohne den Eingriff eines fremden Körpers S. 264; H. u. Alkohole S. 265; H. u. Halogenalkyle S. 268; H. u. Halogene S. 269; H. u. Halogenwasserstoff S. 270; H. u. Säureamide S. 271.
Hippurhydrazid, H. u. seine Derivate (Th. Curtius) **52**, 243.
Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius). 3. Abh.: Die drei Mono-Nitrobenz-H. (O.

Trachmann) **51**, 165; 4. Abh.: über einige H. einbasischer u. zweibasischer Säuren der Fettreihe (G. Schöfer u. N. Schwan) S. 180; Formhydrazid S. 180; Acethydrazid S. 185; Malonhydrazid S. 187; Succinhydrazid S. 190; Oxalhydrazid S. 194; 5. Abhdl.: Ueber substituirte Glycolsäureester u. das Glycolhydrazid S. 353; 6. Abhandl.: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure- u. Maleïnsäureanhydrid (H. A. Foersterling) **51**, 371; 7. Abhndl.: Ueber Benzazid u. einige Säureazide der Fettreihe (Th. Curtius) **52**, 210; 8. Abhandl.: Ueber Azide substituirter Benzoësäuren (A. Struve u. R. Radenhausen) S. 227; 9. Abhandl.: Das Hydrazid u. Azid der Hippursäure (Th. Curtius) S. 243; 10. Abhdl.: Ueber Hydrazide substituirter Amidosäuren uud das Hydrazid der Fumarsäure (R. Radenhausen) S. 433; 11. Abhndl.: Die Hydrazide u. Azide der Kohlensäure (Th. Curtius u. K. Heidenreich) S. 454.

Hydrazioxalyl (Th. Curtius) **52**, 224.

Hydrazone, s. Cyanessigsäureäthylester.

Hydrochinazoline, s. o-Amidobenzylamine.

Isochinolin, zur Kenntniss des Jod-I.s (A. Edinger) **51**, 204; über die Sulfonsäuren des J.s (A. Claus u. A. Seelemann) **52**, 1; zur Kenntniss des J.s (A. Claus u. C. Gutzeit) S. 9.

Isonitrosocyanacetophenon (E. von Meyer) **52**, 108.

Ketone, Umwandlung der K. in α-Di-K. (M. Fileti u. G. Ponzio) **51**, 498; Bemerkung zu dieser Abhandlung (L. Claisen) **52**, 76; über die Darstellung von Pinakonen durch Reduction aromatischer K. (K. Elbs u. K. Schmitz) **51**, 591.

Kohlenmonosulfid, über Versuche zur Darstellung von K. (A. Deninger) **51**, 346.

Kohlensäure, die Hydrazide u. Azide d. K. (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52**, 454; Uebersicht über die Hydrazide der K. u. geschwefelten K. S. 463 u. 464.

Kresyl, über die Einwirk. von Brom auf o-, m- u. p-K.-Ester der Benzoësäure (P. Kauschke) **51**, 210.

Krystallwasser, über die Bindungswärme des K.s von organischen Verbindungen (W. J. Jorissen u. E. van de Stadt) **51**, 102.

Kyaphenin, zur Kenntniss des K.s (A. Claus) **51**, 399.

Laboratoriumsapparate, über zwei neue L. (C. V. Schon) **51**, 100.

Maleïnhydrazid (H. A. Foersterling) **51**, 391.

Maleïnimide, über M. (H. A. Foersterling) **51**, 389.

Maleïnsäure, Diammoniumsalze der M. (H. A. Foersterling) **51**, 393; Darstellung u. Vergleich von Brom-M. u. Bromfumarsäure verschiedenen Ursprungs (A. Michael) **52**, 295; über die relative Halogenwasserstoffabspaltung bei den Monohalogen-M.n S. 305; relative CO_2-Abspaltung aus dem Silber-Salz der Brom-M. S. 311; Reduction der Brom-M. in saurer Lösung S. 317; Ueberführung von M. in Fumarsäure S. 323; relative Leichtigkeit der Halogenabspaltung bei Dibrom-M.-ester S. 329; Chlor-M. aus Dichlorbernsteinsäure S. 331, 333.

Maleïnsäureanhydrid, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf M. (H. A. Foersterling) **51**, 371, 387.

Malonazid (Th. Curtius) **52**, 224.

Malonhydrazid (G. Schöfer u. N. Schwan) **51**, 187.

Menthylamin, über die Wirkung von Silberoxyd auf Brom-M. (N. Kijner) **52**, 424; über die Wirkung von Hydroxylamin auf das 1-Dibrom-M. S. 426.

Menthylhydrazin, Bildung von M. (N. Kijner) **52**, 424.

Mercaptide, Mittheilungen über das Verhalten von M.n gegen Halogenalkylene (R. Otto) **51**, 285; Bei-

trag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium u. ähnlich wirkende Metalle einerseits u. M. andererseits (R. Otto u. K. Mühle) **51**, 517.

Mesaconsäure, relative Leichtigkeit der CO_2-Abspaltung aus dem Silbersalz der Brom-M. (A. Michael) **52**, 315; Darstellung u. Eigenschaften der Brom-M. S. 335.

Metallbasen, über complexe M. (N. Kurnakow). 1. Abhndl. (Forts.): Constitution der Metallsalze der Thiamide **51**, 234; Metallverbindungen des Thiacetamids S. 246; 2. Abhdl. **52**, 177; Anschauungen über die Natur der zusammengesetzten Salze S. 177, 490.

β-Methylcumarsäure, Einwirk. des Lichts auf β-M. (J. Bertram u. R. Kürsten) **51**, 322.

Methylenchlorid, Verhalten des M.s gegen Natriumphenylmercaptid (R. Otto) **51**, 313

m-Methyl-o-Uramidobenzoyl, Derivate des m-M. (St. von Niementowski) **51**, 510.

Naphtaline, über die Bildung der vier Dichlor-N. aus Naphtalintetrachlorid (W. Vaubel) **52**, 554.

α-Naphtylhydrazoncyanessigester (B. Marquardt) **52**, 167; β-N. S. 169.

Nitril, über dimolekulare N.e u. ihre Abkömmlinge (E. von Meyer) **52**, 81; Diaceto-N. S. 83; Dipropio-N. S. 102; Acetopropiodi-N. S. 104; Benzoacetodi-N. S. 105; Benzopropiodi-N. S. 109; p-Toluacetodi-N. S. 110; p-Tolupropiodi-N. S. 113; Diphenaceto-N. S. 114; Benzophenacetodi-N. S. 115; Notiz über die Umwandlung der N.e in Amide durch Wasserstoffsuperoxyd (J. Deinert) **52**, 431.

Nitrogruppe, die anziehende Wirkung der N. (W. Vaubel) **52**, 548.

Oxalhydrazid (G. Schöfer u. N. Schwan) **51**, 194.

Oxazid (Th. Curtius) **52**, 223.

Oxychinolin, Bromderivate des p-O.s (A. Claus u. H. Howitz) **52**, 532; Bromderivate des o-O.s S. 539.

Oxydationsversuche, einige O. durch theilweise Verbrennung (J. Walter) **51**, 107.

Phendihydrotriazin, Acetyl-β-Ph. (M. Busch) **51**, 277; Benzoyl-β-Ph. S. 280.

Phenylester, über die Einwirkung von Brom auf die Ph. der Salicylsäure u. Benzoës. (P. Kauschke) **51**, 210, 212.

Phenylhydrazin, über Reductionen mittelst Ph. (R. Walther) **52**, 141.

Phenylhydrazoncyanaceton (E. von Meyer) **52**, 93.

Phenylhydrazoncyanacetophenon (E. von Meyer) **52**, 107.

Phenylhydrazoncyanessigester, m-Brom-Ph. (B. Marquardt) **52**, 161; Dibrom-Ph. S. 164; Tribrom-Ph. S. 165; Oxy-Ph. S. 173; o-Oxy-Ph. S. 173; p-Oxy-Ph. S. 174; m-Oxy-Ph. S. 174; Sulfoxyl-Ph. S. 175.

Phenylhydrazoncyanmethyltolylketon (E. von Meyer) **52**, 113.

n-Phenylpyrazolone, zur Constitutionsfrage der n-Ph. (R. von Rothenburg) **51**, 522; Erwiderung auf diese Abhandlung (L. Claisen) **52**, 78; (F. Stolz) S. 138.

Phtaleïnschmelze, zur Kenntniss der Ph. (R. von Rothenburg) **51**, 578.

Phtalhydrazid, über Ph. u. Derivate dess. (H. A. Foersterling) **51**, 376.

Phtalimide, über Ph. (H. A. Foersterling) **52**, 387.

Phtalsäureanhydrid, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ph. (H. A. Foersterling) **51**, 371;

Pinakone, über die Darstellung von P.n durch Reduction aromatischer Ketone (K. Elbs u. K. Schmitz) **51**, 591.

Piperazin, über P.e (C. Stoehr) 4. Abhdl. **51**, 449; Methyl-P. S. 472.

Propylalkohol, Phenylsulfonnormal-P. (R. Otto) **51**, 287.

Propylendiphenylsulfon, über P. (R. Otto) **51**, 286.

Propylendi-p-tolylsulfon, über P. (R. Otto) **51**, 292.

Propylidenchlorid, Verhalten des P.s gegen Mercaptide (R. Otto) **51**, 313.

Pyrazin, über P.e (C. Stoehr). 4. Abhandl. **51**, 449; Darstellung, Eigenschaften u. Salze des P. S. 452 ff. Methyl-P. S. 463.

Pyrazincarbonsäure, über P. (C. Stoehr) **51**, 468.
Pyrazol, zur Constitutionsfrage der (c)-Phenyl-P.e (R. von Rothenburg) **51**, 157; über P.-Derivate **52**, 45; die Constitution der sauerstofffreien P.e; Isomerie u. Tautomerie; Reactionsverlauf u. Bedingungen der Pyrazolbildung S. 54.
Pyrazolidon, über das P. (R. von Rothenburg) **51**, 72; die Constitution der P.e; Isomerie u. Tautomerie der P.e; Reactionsverlauf u. Bedingungen d. P.-Bildung S. 74.
Pyrazolin, über P.-Derivate (R. von Rothenburg) **52**, 52; Zusätze zu der Abhdl.: „Ueber das P. u. einige seiner Derivate" von F. Wirsing (Th. Curtius) **52**, 275.
Pyrazololidon, über das P. (R. von Rothenburg) **51**, 76; die Constitution der P.e; Isomerie u. Tautomerie der P.e; Reactionsverlauf u. Bedingungen der P.-Bildung S. 78.
Pyrazolon, über das P. (R. von Rothenburg) **51**, 43; über alkylirte P.e S. 59; über P.e mit condensirten Kernen S. 63; die Constitution der P.e; Isomerie u. Tautomerie der P.e; Reactionsverlauf u. Bedingungen der P.-Bildung S. 67; über die P.-sulfonsäuren **51**, 163; über die isomeren Benzoyl-Phenylmethyl-P.e **51**, 164; über (3)-Phenyl-P. u. seine Derivate **52**, 23; Derivate des (3)-Methyl-P.s S. 37; (3, 4)-Dimethyl-P. u. seine Derivate S. 40; (3, 4, 4)-Trimethyl-P. nebst Derivaten S. 43; zur Kenntniss der P.-derivate (R. Himmelbauer) **51**, 532.
Pyrazolreihe, synthetische Versuche in der P. (R. von Rothenburg) 1. Theil **51**, 43; 2. Theil **52**, 23; 3. Theil S. 45; vergleichende Tabelle der Muttersubstanzen der P. **51**, 79. S. a. S. 157; Isomeriefälle in der P. **51**, 157; Herrn L. Knorr zur Antwort **51**, 574.
Pyridazolon, über das P. (R. von Rothenburg) **41**, 140; üb. Benzo-P.e S. 147; die Constitution der P.e; Isomerie u. Tautomerie der P.e; Reactionsverlauf u. Bedingungen der P.-Bildung S. 155; vergleichende Tabelle S. 157.
Pyridazolreihe, synthetische Versuche in der P. (R. von Rothenburg) **51**, 140.
Pyroantimonoxydhydrat, über das P. (C. Serono) **51**, 97.

Quecksilberchlorür, über das Molekulargewicht des Qu. s. Antwort an Herrn V. Meyer (M. Fileti) **51**, 197.

Reductionen, über R. mittelst Phenylhydrazin (R. Walther) **52**, 141.
Rhodandiammonium (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52**, 488.

Salicylsäure, über die Einwirkung von Brom auf den Phenylester der S. (Salol) (P. Kauschke) **51**, 210.
Salol, s. Salicylsäure.
Säureazide, über einige S. der Fettreihe (Th. Curtius) **52**, 210.
Säurehydrazide, über einige S. der Fettreihe (G. Schöfer u. N. Schwan) **51**, 180. S. a. **52**, 276.
Schwefelkohlenstoff u. Hydrazinhydrat (Th. Curtius u. K. Heidenreich) **52**, 485.
Sebacinsäuren, zur Geschichte der Bibrom-S. (A. Claus) **51**, 335.
Succinazid (Th. Curtius) **52**, 221.
Succinhydrazid (G. Schöfer u. N. Schwan) **51**, 190.
Sulfinsäuren, s. Sulfonsäuren.
Sulfonsäuren, zur Kenntniss der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Derivate von S. u. Sulfinsäuren (P. Tischendorf) **51**, 350.

Tautomerie, zur sog. T. (A. Claus) **51**, 338.
Tetramethylbenzoësäuren, zur Kenntniss der T. (A. Claus) **52**, 529.
Thiacetamid, Metallverbindungen des Th.s (N. Kurnakow) **51**, 246.
Thiamide, Constitution der Metallsalze der Th. (N. Kurnakow) **51**, 234.
Toluchinon, eine einfache Darstellungsweise des Trichlor-T.s (K. Elbs u. C. Brunnschweiler) **52**, 559.
Toluolsulfonchlorid, Oxydationsver-

suche mit einigen durch die Einw. von o-, resp. p-T. auf Amidokörper erhaltenen Derivaten (J. Troeger u. P. W. Uhlmann) **51**, 435.
Trimethylenditolylsulfon, über T. (R. Otto) **51**, 296.

Verbrennung, einige Oxydationsversuche durch theilweise V. (J. Walter) **51**, 107.

Weinsäure, Ueberführung der Dichlorbernsteinsäure in W. (A. Michael) **52**, 335.

Xanthogenamid, Metallverbindungen des X.s (N. Kurnakow) **51**, 251.
Xeronsäureanhydrid, Addition von Chlor zu X. (A. Michael) **52**, 340.

Autorenregister.

Ammelburg, A., s. A. Claus u. A. Ammelburg.

Bamberger, E., Hn. Hantzsch's neueste Ansichten über Diazohaloïde **51**, 585.
Bertram, J., u. R. Kürsten, über das Vorkommen des Orthocumaraldehydmethyläthers im Cassiaöl **51**, 316.
Blumer, A., s. Th. Curtius u. A. Blumer.
Brunnschweiler, E., s. K. Elbs u. E. Brunnschweiler.
Busch, M., Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen **51**, 113, 257, 373.
Busch, M., zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine. 1. Mitth. **51**, 113, 257; 2. Mitth. **52**, 373.

Caroselli, A., s. Claus u. A. Caroselli.
Claisen, L., Bemerkung zu der Abhandlung von Fileti u. Ponzio: „Umwandlung der Ketone in α-Diketone" **52**, 76; Erwiderung auf die Abhandlung von R. von Rothenburg: „Z. Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone" **52**, 78.
Clark, T. H., s. A. Michael u. T. H. Clark.
Claus, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. **51**, 80, 91, 204, 336, 338, 399, 415, 477, 490; **52**, 1, 9, 529.
Claus, A., zur Discussion über das isomere Diazobenzolkaliumsulfit, **51**, 80; zur Geschichte der Bibromsebacinsäuren **51**, 335; zur sogenannten Tautomerie S. 338; zur Kenntniss des Kyaphenins u. einiger substituirter Benzonitrile 51, 399; zur Kenntniss der Tetramethylbenzoësäuren **52**, 529.
Claus, A., u. A. Ammelburg, m-ana-Dichlorchinolin **51**, 415.
Claus, A., u. A. Caroselli, o-p-Dibromchinolin **51**, 477.
Claus, A., u. C. Gutzeit, zur Kenntniss des Isochinolins **52**, 9.
Claus, A., u. H. Howitz, Einw. von Brom auf p- u. o-Oxychinolin **52**, 532.
Claus, A., u. A. Seelemann, über die Sulfonsäuren des Isochinolins **52**, 1.
Claus, A., u. Wolf, o-ana-Dibromchinolin **51**, 490.
Curtius, Th., Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel **51**, 165, 180, 353, 371, 449; **52**, 117, 210, 227, 243, 272, 433, 454.
Curtius, Th., Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 3. Abhandl. **51**, 165; 4. Abhandl. **51**, 180; 5. Abhandl. **51**, 353; 6. Abhandl. **51**, 371; 7. Abhandl. **52**, 216;

8. Abhandl. **52**, 227; 9. Abhandl **51**, 243; 10. Abhandl. **52**, 433. 11. Abhandlung **52**, 454; über Benzazid u. einige Säureazide der Fettreihe **52**, 210; das Hydrazid u. Azid der Hippursäure **52**, 243; Zusätze u. Berichtigungen zu den Abhandlungen Nr. 19, 21, 23—27.

Curtius, Th., u. A. Blumer, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoïn u. Desoxybenzoïn **52**, 117.

Curtius, Th., u. K. Heidenreich, die Hydrazide u. Azide der Kohlensäure **52**, 454.

Curtius, Th., u. N. Schwan, über substituirte Glycolsäureester u. das Glycolhydrazid **51**, 353.

Deinert, J., Notiz über die Umwandlung der Nitrile in Amide durch Wasserstoffsuperoxyd **52**, 431.

Deninger, A., über Versuche zur Darstellung von Kohlenmonosulfid **51**, 346.

Edinger, A., zur Kenntniss am Stickstoff geschwefelter aromatischer Amine **51**, 91; zur Kenntniss des Jodisochinolins **51**, 204.

Elbs, K., u. E. Brunnschweiler, eine einfache Darstellungsweise des Trichlortoluchinons **52**, 559.

Elbs, K., u. K. Schmitz, über die Darstellung von Pinakonen durch Reduction aromatischer Ketone **51**, 591.

Faworsky, A., über Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole u. halogensubstituirter Oxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe **51**, 533.

Fileti, M., üb. das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs. Antwort an Hrn. V. Meyer **51**, 197.

Fileti, M., u. G. Ponzio, Umwandlung der Ketone in α-Diketone **51**, 498.

Foersterling, H. A., über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure- u. Maleïnsäureanhydrid **51**, 371.

Gärttner, G., s. C. Hell u. G. Gärttner.

Günthert, O. von, s. C. Hell u. O. von Günthert.

Gutzeit, C., s. A. Claus u. C. Gutzeit.

Haeussermann, C., u. H. Teichmann, zur Kenntniss der Diamidobenzoësäuren **51**, 526; **52**, 428.

Heidenreich, K., s. Th. Curtius u. K. Heidenreich.

Hell, C., Beiträge zur Kenntniss des Anethols. 1. Mitth. **51**, 422; 2. Mitth. **52**, 193.

Hell, C., u. G. Gärttner, über die Einwirkung des Broms auf Anethol **51**, 424.

Hell, C., u. O. von Günthert, über die Einwirkung des Broms auf Anethol **52**, 193.

Himmelbauer, R., zur Kenntniss der Pyrazolonderivate. (Vorläufige Mittheil.) **51**, 532.

Howitz, H., s. A. Claus u. H. Howitz.

Jorissen, W. J., u. E. van de Stadt, über Bindungswärmen des Krystallwassers von organischen Verbindungen **51**, 102.

Kauschke, P., Einw. von Brom auf salicylsaures u. benzoësaures Phenyl, benzoësaures o-, m- u. p-Kresyl u. benzoësaures Guajakol **51**, 210.

Kijner, N., über die Wirkung von Silberoxyd auf Brommenthylamin. Die Bildung von Menthylhydrazin $C_{10}H_{19}NHNH_2$ **52**, 424; über die Wirkung von Hydroxylamin auf das 1-Dibrommenthylamin S. 426.

Kürsten, R., s. J. Bertram u. R. Kürsten.

Kurnakow, N., über complexe Metallbasen. Fortsetzung **51**, 234; **52**, 177, 490.

Kym, O., über eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine **51**, 325.

Marquardt, B., über die Einwirkung einiger Diazoverbindungen auf Cyanessigsäureäthylester **52**, 160.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden **51**, 217; **52**, 81, 160.
Meyer, E. von, über dimolekulare Nitrile u. ihre Abkömmlinge **52**, 81.
Michael, A., Untersuchungen über Alloïsomerie. III. **52**, 289, 326, 331, 344; über die Gesetze der Alloïsomerie u. Anwendung derselben zur Classificirung ungesättigter organischer Verbindungen **52**, 344; Bemerkungen zu Arbeiten von C. A. Bischoff, J. A. Wislicenus u. J. H. van't Hoff **52**, 365.
Michael, A., u. T. H. Clark, relative Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der β-Chlorcrotonsäuren **52**, 326.
Mühle, K., s. R. Otto u. K. Mühle.

Niementowski, St. von, Derivate des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls **51**, 510; Synthesen von Chinazolinverbindungen **51**, 564.

Otto, R., Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons u. Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene **51**, 285.
Otto, R., u. K. Mühle, Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylen gegen Natrium u. ähnlich wirkende Metalle einerseits u. Mercaptide andererseits **51**, 517.

Ponzio, G., s. M. Fileti u. G. Ponzio.
Purgotti, A., Bemerkung zur Arbeit der Herren Curtius u. Dedichen: „Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat" **51**, 111.

Radenhenhausen, R., über Hydrazide substituirter Amidosäuren u. das Hydrazid der Fumarsäure **52**, 433; s. a. A. Struve u. R. Radenhausen.
Ramsay, W., s. Lord Rayleigh u. W. Ramsay.
Rayleigh, Lord, u. W. Ramsay, Argon, ein neuer Gemengtheil der Atmosphäre **51**, 214.
Rothenburg, R. von, Synth. Vers. in der Pyrazolreihe **51**, 43; **52**, 23, 45; synthetische Versuche in der Pyridazolgruppe. 2. Theil **51**, 140; Isomeriefälle in der Pyrazolreihe **51**, 157; zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone **51**, 522; zur Kenntniss der Antipyrinsynthese (Herrn F. Stolz zur Antwort) **51**, 572; Isomeriefälle in der Pyrazolreihe (Hrn. L. Knorr zur Antwort) **51**, 574; über chemische Aequivalenz S. 577; zur Kenntniss der Phtaleïnschmelze S. 578.

Schall, C., zu einem Referat (Jahresber. 1890, S. 108.) **51**, 448.
Schmidt, R., s. F. Stohmann u. R. Schmidt.
Schmitz, K., s. K. Elbs u. K. Schmitz.
Schneider, R., Notiz über die Zusammensetzung u. die Constitution des Cubans **52**, 555.
Schöfer, G., u. N. Schwan, über einige Hydrazide einbasischer u. zweibasischer Säuren der Fettreihe **51**, 180.
Schon, C. V., über zwei neue Laboratoriumsapparate **51**, 100.
Schwan, N., s. Th. Curtius u. N. Schwan; sowie G. Schöfer u. N. Schwan.
Seelemann, A., s. A. Claus u. A. Seelemann.
Serono, C., über das Pyroantimonoxydhydrat **51**, 97.
Stadt, E. van de, s. W. J. Jorissen u. E. van de Stadt.
Stavenhagen, A., Beiträge zur Kenntniss der Arsenite **51**, 1.
Stoehr, C., über Pyrazine u. Piperazine. 6. Abhandl. **51**, 449.
Stohmann, F., u. R. Schmidt, üb. den Wärmewerth der Amide u. Anilide einbasischer Säuren **52**, 59.
Stolz, F., Erwiderung auf die Abhandlung von R. von Rothen-

burg: „Zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone“ **52**, 138.
Struve, A., u. R. Radenhausen, über Azide substituirter Benzoësäuren **52**, 227.

Teclu, zur Kenntniss der Flamme. (Fortsetzung) **52**, 145; zur Bestimmung der chemischen Attractions-Geschwindigkeit **52**, 277.
Teichmann, H., s. C. Haeussermann u. H. Teichmann.
Tischendorf, P., zur Kenntniss der Einw. von Chlorkohlenoxyd auf einige Derivate von Sulfon- u. Sulfinsäuren **51**, 350.
Trachmann, O., die drei Mononitrobenzhydrazide **51**, 165.
Troeger, J., u. P. W. Uhlmann, Oxydationsversuche mit einigen durch die Einw. von o-, resp. p-Toluolsulfonchlorid auf Amidokörper erhalten. Derivaten **51**, 435.

Uhlmann, P. W., über Einw. von Cyanessigsäureäthylester auf Mononitrodiazobenzolsalze **51**, 217; s. a. J. Troeger u. P. W. Uhlmann.

Vaubel, W., der Benzolkern. 4. Abhdl. **51**, 444; 5. Abhdl. **52**, 548; über die Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsderivate des Benzols **52**, 72; über die bei der Bildung von Azofarbstoffen sich zeigenden Gesetzmässigkeiten **52**, 284; über das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom. IV. **52**, 417.

Walter, J., einige Oxydationsversuche durch theilweise Verbrennung **51**, 107.
Walther, R., über die Constitution der Diazobenzolverbindungen. 1. Mitth. **51**, 528; 2. Mitth. **51**, 581; über Reductionen mittelst Phenylhydrazin **52**, 141; über die Einw. von Orthoameisenäther auf primäre aromatische Amine **52**, 429.
Wendt, G., zur quantitativen Bestimmung von Condensationsprodukten **51**, 344.
Wolf F., s. A. Claus u. F. Wolf.

UNIV. OF MICH.
24 JAN 1896

Geschlossen am 14. December 1895.

1895. No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 52.

ZWÖLFTES HEFT.

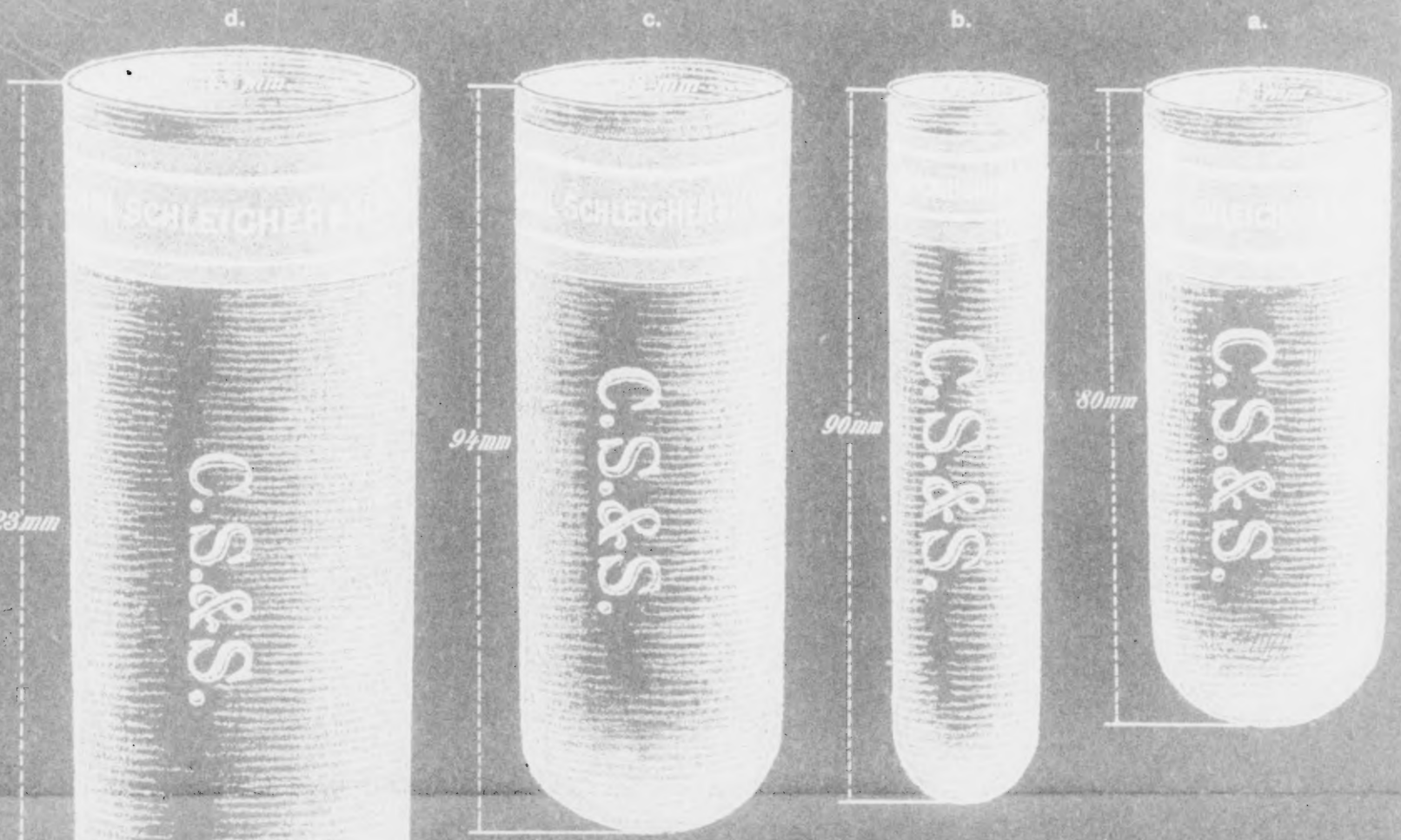
LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) erscheinenden Jahrgang 24 ℳ.

Carl Schleicher & Schüll, Düren, Rheinland.



Hülsen für Extractions-Apparate

No. 603.

Die von uns im Januar 1894 in den Handel gebrachten Hülsen führen wir heute in 5 Grössen und stellen vielfachen Anfragen entsprechend, in Zukunft jedes gewünschte Format solcher Hülsen her.

Dieselben sind aus fettfreiem Filtrirmaterial, **ohne Klebmittel, ohne Naht** und **aus einem Stück** angefertigt. Bei sachgemässer Verwendung derselben kann von der zu extrahirenden Substanz nichts in die Extractionsflüssigkeit gelangen, ihre Filtrationsfähigkeit ist vorzüglich, so dass ein sauberes und promptes Abhebern erfolgt. Bei guter Behandlung lässt sich ein und dieselbe Hülse unbeschränkt oft verwenden.

Wir liefern obige Hülsen in Holzkistchen mit Schiebedeckel, enthaltend 25 Stück, zu folgenden Preisen

a)	80×33 m/m	p.	25	Stück	incl.	Kistchen	**M. 5,25**
b)	90×19 m/m	„	25	„	„	„	„ 4,75
c)	94×33 m/m	„	25	„	„	„	„ 6,50
d)	123×43 m/m	„	25	„	„	„	„ 10,50
e)	80×22 m/m	„	25	„	„	„	„ 4,75

Format **a** entspricht der üblichen Grösse des Soxhlet'schen Extractionsapparates; Format **b** wird von landwirthschaftlichen Laboratorien zu Fettbestimmungen in Futtermitteln verwendet.

H.

Inhalt.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CLVII. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Tetramethylbenzoësäuren 525

CLVIII. Ad. Claus u. H. Howitz: Einwirkung von Brom auf p- und o-Oxychinolin 537

W. Vaubel: Der Benzolkern. V. 548

R. Schneider: Notiz über die Zusammensetzung und die Constitution des Cubans 555

K. Elbs u. E. Brunnschweiler: Eine einfache Darstellungsweise des Trichlortoluchinons 559

Berichtigungen 560

Register 561

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Trockenanlagen D.R.P.

Zerkleinerungsmühlen D.R.P.

für alle Materialien,

bauen seit 18 Jahren als Specialitäten,

Hillig & Westphal, Berlin N.W., Haide-Strasse 20.

Carl Schleicher & Schüll, Düren, Rheinland.

Zweifelsohne kommt die Bibliothek für Nahrungsmittelchemie unter Förderung der Herren Prof. Dr. Griebel (Dresden), Prof. E. Hanausek (Wien), Prof. Dr. Mansfeld (Würzburg), Geheimrat Dr. K. Thörl (Darmstadt) einem Bedürfnis entgegen, da sie beabsichtigt, den Studierenden auf das vom Bundesrate am 22. Febr. 1894 genehmigte und in Preussen am 1. April 1895 ins Leben getretene Examen für Nahrungsmittel-Chemiker vorzubereiten. „Die bisher erschienenen Bände*) sind so ausgezeichnet bearbeitet, dass man den Nahrungsmittel-Chemikern zu dieser Gabe nur Glück wünschen kann".

Pharmaceut. Zeitung.

*) Bd. 1. Die Nahrungsmittel-Gesetzgebung von A. Würzburg.
Bd. 2. Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie von H. Rottger.
Bd. 3. Instrumente und Apparate von J. Mayrhofer.
Bd. 4. Originalarbeiten über Analyse von J. Ephraim.

Pyrometer

zu Temperaturmessungen von 0°—1600°.

Vergl. „Holborn und Wien, Wiedemanns Annalen Band 47. 1892".

Preis 300 Mark. Prospecte gratis.

Zu beziehen durch

W. C. Heraeus, Hanau,

Keiser & Schmidt, Berlin N, Johannisstr.

E. Sachsse & Co., Leipzig,

Fabrik garantirt reiner

Aetherischer Oele

und Essenzen.

⚒ Schwerspath ⚒

in den feinsten Mahlungen und zu billigsten Preisen offeriren

Ufendörffer & Eichel, Anebütte bei Schmalkalden.

Chemische Fabrik List vor Hannover,
E. de Haën,
gegründet 1847
fabricirt technische und pharmaceutische Producte
aller Art.

In **Oel** und **Fett**,
Benzin, Wachs, Firniss, Petroleum etc.
ködliche giftfreie
Anilinfarben
fabricirt als Specialität
Wilhelm Brauns,
Quedlinburg a. H. und Reichenberg i. B.

Garantirt reine Reagentien,
den Anforderungen entsprechend, die Dr. Hoenkmann in seinem „Untersuchungsmethoden", Abthg. Prüfung der Reagentien, Berlin, Springer's Verlag, 3. Aufl. und Dr. Krauch in seiner Schrift: „Die Prüfung der chem. Reagentien auf Reinheit", 2. Aufl., Springer's Verlag, festgestellt haben, liefert:
E. Merck, Darmstadt.
Preislisten stehen zu Diensten.

Dr. Theodor Schuchardt
chemische Fabrik
Görlitz.
Garantirt reine Reagentien,
durchaus allen berechtigten Anforderungen entsprechend,
organische und anorganische Präparate.

Pyrmont, Brüssel 1888:
Präcisionsinstrumente u. Zuckerindustrie:
Silberne Medaillen mit Diplom
(Vorzüglichkeitspreis)
Chemie:
Ehrendiplom mit Medaille
(höchste Auszeichnung).

Chicago 1893:
Medaille und Diplom für
vorzügliche Erfindung, Construction und Fleissarbeit.

Erfurt 1894:
Silberne Staatsmedaille (höchste Auszeichnung für die Glasindustrie)

Ephraim Greiner, Stützerbach (Thür.)

(früher: Bieler, Greiner & Kühn.)

Glas-, Instrumenten-, Apparaten- und Hohlglas-Fabrik.

Siemens' Regenerativ-Gasofen neuesten Systems
Chemisch-Glasschmelzerei, Lehrerei und Trocknerei mit Dampfbetrieb.
Fabrikat und Lieferung aller von vorzüglich chemisch-technischer Beschaffenheit, als Specialität für chem. Laboratorien, Apotheken, Fabriken, Molkereien etc.:
Neu! Gesichte ohm. Messgefässe nach den Vorschriften der Kaiserl. und Königl. Normal Aichungs-Kommission.
Patent-Spargas-Schlagapparate nach Dr. Ferd. Eyers.
Gesichte Thermo-Aräometer für Mineralöle nach spec. Gewicht mit Abnahmen nach neuestem Gesetz.
Normal- Alcoholometer, -Aräometer, -Milchprober, -Saccharometer, -Thermometer, sowie chemische Thermometer von Tonery Normalglas mit und ohne amtlicher Prüfung nachem.
Alcoholometer, Aräometer, Milchprober, Saccharometer, Waagen für alle speciellen Flüssigkeiten.
Apparate und Instrumente jeder Art für Aerzte, Chemiker, Pharmaceuten, Techniker und für Fabrikgebrauch, zur technischen Gasanalyse, zur Massanalyse, zur Prüfung und Controlirung von Milch.
Barometer (Quecksilber), Gas-Manometer nach Schiele u. And. Thermometer für ärztlichen, chemischen, Brauerei-, Brennerei-, Bäder-, Fabrik- und Privatgebrauch. Thermometrographen.

Sehr genau justirte Büretten und Pipetten aller Systeme, Cylinder, Messuren, Misch-, Gasmess-, Gras-, Koch- und Eierbrenner, Radiometer, Gasmessröhren etc. aller Art.

Glasröhren, in der Gebläseflamme schmelzbare, **eigenen Fabrikates** und neuer schmelzbarer Verbrennungsröhren in allen beliebigen Dimensionen.
Wasserstandsgläser, vorzüglich geschliffen.
Glas-Augen, -Glocken, -Hähne, -Pinsel, -Platten, -Stäbe und -Wolle. Abdampfschalen, Abdampfschalen, Cylinder zum Abmessen, Cobaltgläser, Decantirgläser, Dialysatoren, Digerirflaschen, Eimerspritzgläser, Eisstocatoren, Florentiner Flaschen, Gasentbindungsflaschen, Heber, Kanonflaschen, Kochflaschen, Kochkolben, Mörser, Pillen-, Präparat-, Pulver-, Reagens-, Retorten, Stand-, Urin- und Wage-Gläser, Retorten, Rundkolben, Scheidetrichter, Trichter, Vorstösse, Weingeistlampen etc.
Horn- und Hanewaaren, Platingeräthe, Porzellan-Schmelzschalen nach jedem Muster in kürzester Zeit zu liefern.
Stativ- und Ausrüstungsartikel.
Analysen-, Brief-, Hand-, Hydrostatische, Präcisions- und Tarirwaagen, sowie Metrisch-Gramm-Gewichte, geaicht und ungeaicht, sowie Tarirsätze in Fabrikgrössen.

Export nach allen Ländern. Beleuchtete erhalte Kataloge gratis und franco.
Exacte Ausführung. — Mässige Preise.

Deutsche Steinzeugwaarenfabrik

für

Canalisation und Chemische Industrie

Friedrichsfeld, Baden

Prämiirt Chicago 1893.	Ehrendiplom Antwerpen 1894.	Ehrendiplom mit Medaille Strassburg i. E. 1895.

empfiehlt ihre in besonderer Abtheilung angefertigten, durch und durch gesinterten, säurefesten

Gefässe und Apparate mit Salzglasur für chem. Zwecke,

Condensations-Thürme, Gefässe für Salzsäure und Salpetersäure, Chlorentwickelungsgefässe, Hähne, Druckbirnen, Kühlschlangen, Abdampfschaalen, Kessel für Kochzwecke und Crystallisation, Tropfflaschen, Transportgefässe à 800 Liter für Salzsäure (12 Stück auf den Waggon), Standgefässe bis 1300 Liter Inhalt, viereckige Wannen für galvanische und elektrische und poröse Gefässe für elektrolytische Zwecke.

Röhren von 1—100 cm lichte Weite.

Gefässe nach speciellen Zeichnungen werden gern unter Wahrung strengster Discretion angefertigt.

Illustrirte Preislisten stehen den Interessenten auf Verlangen franco zu Diensten.

Lieferanten der grössten chem. Fabriken des In- und Auslandes.

Gustav Fock, Antiquariat, Leipzig

Specialität: Chemie u. Pharmacie,

bietet in sauberen antiquarischen Exemplaren an:

Poggendorff's Annalen d. Physik u. Chemie. Bd. 1—211, nebst Beiblättern Bd. 1—18 m. Suppl. u. Reg. 1824—94. Gebdn. M. 2650.—

Liebig u. Kopp, Jahresbericht. Bd. 1—39. 1847—93. Gebdn. M. 675.—

Journal f. prakt. Chemie. N. F. Bd. 1—48. 1870—93. M. 430.—

Industrie, chemische. Herausg. v. E. Jacobsen. Bd. 1—16. 1878—93. M. 170.—

Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 1—26. 1868—93. Gbdn. M. 600.—

——— ——— Jahrg. 1884—93. M. 150.—

Zeitschrift f. physiolog. Chemie. Bd. 1—19. 1877—94. M. 175.—

Reichhaltiges Lager chemischer u. pharmaceutischer Werke.

Lager-Verzeichniss III: „Chemie u. Pharmacie",
Bibliothek von Prof. Krüss, München, Prof. Schorlemmer, Manchester, Lellmann, Giessen, wird gratis und franko versandt.

Zu kaufen suche ich und bitte um Offerte:

Journal für prakt. Chemie. 1834—94.
Chemisches Centralblatt. 1830—94.
Liebig's Annalen. 1832—94.
Monatshefte f. Chemie. 1880—94.
Landwirthsch. Versuchsstat. 1858—93.
Berzelius, Jahresbericht. 1822—47.

Mit einer Beilage von Schleicher & Schüll in Düren, Rheinland.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.